



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Departamento de Química Analítica

**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS  
MARISMAS DE LOS RÍOS XUBIA Y FERRERÍAS**

*M<sup>a</sup> Luisa Fernández Feal*





**UNIVERSIDAD DE A CORUÑA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS MARISMAS DE LOS  
RÍOS XUBIA Y FERRERÍAS.**

**María Luisa Fernández Feal**





**UNIVERSIDAD DE A CORUÑA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS MARISMAS DE LOS  
RÍOS XUBIA Y FERRERÍAS.**

**Memoria presentada para optar al Grado de Doctora en  
Química por la Licenciada María Luisa Fernández Feal**

**Ferrol, Junio 1999.**





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Campus da Zapateira, s/n.  
15071 A Coruña  
España - Spain  
Teléfono 981 16 70 00  
Fax 981 16 70 65

Dña. **SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO**, Profesora Titular y Directora del Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña,

**AUTORIZA a**

Dña. **María Luisa Fernández Feal** a presentar el trabajo titulado  
***“Contribución al estudio de las marismas de los ríos Xubia y Ferrerías”***  
para optar al grado de Doctora en Química.



A Coruña, 7 de junio de 1999



**MARÍA LUISA ANDRADE COUCE, PROFESORA TITULAR Y  
PURIFICACIÓN MARCET MIRAMONTES, PROFESORA ASOCIADA DEL  
ÁREA DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA AGRÍCOLA DEL DEPARTAMENTO  
DE BIOLOGÍA VEGETAL Y CIENCIA DEL SUELO DE LA UNIVERSIDAD  
DE VIGO**

**CERTIFICAN:**

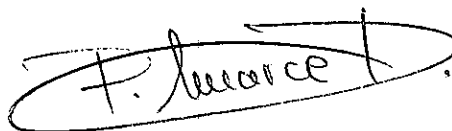
Que el presente trabajo titulado: "CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS  
MARISMAS DE LOS RÍOS XUBIA Y FERRERÍAS" que para optar al Grado de  
Doctor en Química presenta Doña María Luisa Fernández Feal ha sido realizado bajo  
nuestra dirección , en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de La Coruña y  
en la Facultad de Ciencias de Vigo.

Considerando que representa trabajo de Tesis, autorizamos su presentación en el  
Departamento para que sea sometida a los trámites preceptivos.

Y para que conste, firmamos la presente en Vigo, a 7 de Junio de 1999.



Fdo. María Luisa Andrade Couce



Fdo. Purificación Marcet Miramontes



## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Da. María Luisa Andrade Couce, como directora de esta Tesis, por sus orientaciones, su apoyo y estímulo constantes durante la elaboración de la misma, y porque sin su ayuda no hubiera sido llevado a término este trabajo.

A la Dra. Da. Purificación Marcet Miramontes codirectora de esta Tesis que, con sus orientaciones y ayuda, ha facilitado en gran manera su realización.

Al Dr. Carlos Villaverde Taboada Prof. de Bioestadística de la Facultad de Ciencias de Vigo por su colaboración en el desarrollo del tratamiento estadístico y su interpretación.

A Dña. María José Montero Vilarinho y Dña. Rocío Iglesias Alonso por su ayuda en la realización de parte del trabajo.

Al equipo directivo de la Escuela Politécnica Superior de Ferrol que en el año 1994 me animaron a comenzar este trabajo de tesis, así como a las direcciones posteriores que me brindaron su ayuda y apoyo para la consumación del mismo.

Al Prof. D. José Luis Bouza Collado, por su estímulo, ayuda y apoyo constante.

Al Dr. D. José María Fernández Solís, tutor de esta tesis, por su colaboración al permitirme usar temporalmente su laboratorio para la ejecución de la misma.

Al Dr. D. José Manuel Castro Romero por su apoyo material y moral.

Al Prof. D. Javier Bouza Fernández por su desinteresada ayuda y colaboración en la puesta a punto del trabajo escrito de esta tesis.

Al Sr. D. José Trillo Morado por su ayuda en la realización de los mapas.



Al Lic. en Química D. Mauro Carrillo (delegado de MERCK en Galicia) por su apoyo y colaboración.

A mi hermana, Lic. M.M. del Coro Fernández Feal, que gracias a su insistencia consiguió que retomará el gusto a la investigación y ha soportado, con paciencia, mis momentos de desánimo.

Al Dr. D. Jesús Cardenal Carro por haberme iniciado en el programa Excel.

A la dirección anterior y actual del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña por su desinteresado apoyo que ha permitido que este trabajo de Tesis pudiese ser presentado en tiempo y forma.

Finalmente quiero dejar constancia de mi agradecimiento a todas aquellas personas que directa o indirectamente han colaborado y me han animado en la realización de esta Tesis, especialmente al personal de las bibliotecas de la E.P.S y de la Casa del Patín, que tan amablemente me han atendido.



*Nada se obtiene sin esfuerzo, todo puede lograrse con él.*

**EMERSON.**

## ÍNDICE





# CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LAS MARISMAS DE LOS RÍOS XUBIA Y FERRERÍAS.

<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>17</b>
<b>I.1 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.</b>	<b>17</b>
<b>I.2 INTRODUCCIÓN</b>	<b>19</b>
<b>I.2.1. Origen de las Rías</b>	<b>19</b>
<b>I.2.2. Localización geográfica del área de estudio</b>	<b>25</b>
<b>I.2.3. Descripción general del medio físico</b>	<b>29</b>
<b>I.2.3.1. Descripción de la ría de Ferrol</b>	<b>29</b>
<b>I.2.3.2. Descripción de la ría o seno de Villarrube</b>	<b>31</b>
<b>I.2.4. Geología</b>	<b>32</b>
<b>I.2.5. Geomorfología</b>	<b>39</b>
<b>I.2.5.1. Morfología y relieve</b>	<b>41</b>
<b>I.2.5.1.1. Morfología de la ría de Ferrol</b>	<b>41</b>
<b>I.2.5.1.2. Morfología del seno de Villarrube</b>	<b>43</b>
<b>I.2.5.2. Red hidrográfica</b>	<b>43</b>
<b>I.2.6. El clima</b>	<b>47</b>
<b>I.2.6.1. El clima en la ría de Ferrol</b>	<b>55</b>
<b>I.2.6.2. El clima en la ría de Villarrube</b>	<b>56</b>
<b>I.2.7. Suelos</b>	<b>56</b>
<b>I.2.7.1. El suelo en la zona de costa de la ría de Ferrol</b>	<b>58</b>
<b>I.2.7.2. El suelo en la zona de costa del seno de Villarrube</b>	<b>59</b>
<b>I.2.8. Sedimentos</b>	<b>60</b>
<b>I.2.9. Aguas fluviales y marinas de las marismas</b>	<b>62</b>
<b>I.2.10. Vegetación y usos del suelo</b>	<b>70</b>
<b>I.2.11. Características fisicoquímicas y evolución medioambiental</b>	
<b>de las marismas</b>	<b>72</b>
<b>I.2.11.1. Aguas</b>	<b>72</b>
<b>I.2.11.2. Sedimentos</b>	<b>84</b>
<b>I.2.11.3. Suelos de marismas</b>	<b>98</b>





II.3.2.4. <i>Conductividad específica</i>	150
II.3.2.5. <i>Color</i>	150
II.3.2.6. <i>Color Hazen</i>	150
II.3.2.7. <i>Turbidez</i>	150
II.3.2.8. <i>Demanda Química de Oxígeno</i>	150
II.3.2.9. <i>Dureza total</i>	150
II.3.2.10. <i>Dureza cálcica y magnésica</i>	151
II.3.2.11. <i>Residuo seco</i>	151
II.3.2.12. <i>Materias en suspensión</i>	151
II.3.2.13. <i>Cloruros</i>	151
II.3.2.14. <i>Nitratos</i>	151
II.3.2.15. <i>Nitritos</i>	152
II.3.2.16. <i>Amonio</i>	152
II.3.2.17. <i>Sulfatos</i>	152
II.3.2.18. <i>Sílice</i>	152
II.3.2.19. <i>Hidrógeno sulfuro</i>	153
II.3.2.20. <i>Cianuros</i>	153
II.3.2.21. <i>Boro</i>	153
II.3.2.22. <i>Fósforo</i>	153
II.3.2.23. <i>Calcio, Magnesio, Sodio</i>	153
II.3.2.24. <i>Potasio</i>	154
II.3.2.25. <i>Determinación de otros metales: Fe, Cu, Zn, Ag, Cd Ni, Pb, Mn y Cr</i>	154
II.3.2.26. <i>Parámetros microbiológicos: Bacterias aerobias, Coliformes totales y fecales, Levaduras y Hongos</i>	154
<b>II.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS</b>	<b>155</b>
 <b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>159</b>
<b>III. 1. AGUAS DE LA MARISMA DEL RÍO XUBIA.</b>	<b>159</b>
<b>III. 2. AGUAS DE LA MARISMA DEL RÍO FERRERÍAS.</b>	<b>168</b>
<b>III.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS AGUAS DE AMBAS MARISMAS.</b>	<b>180</b>
III.3.1. <i>Muestras AF3 y AV2</i>	180
III.3.2. <i>Muestras AF7 y AV5.</i>	190
III.3.3. <i>Muestras AF4 y AV3</i>	198



III.3.4. Muestras AF1 y AV1	205
III.3.5. Estudio comparativo global de las dos marismas	213
III.3.4. Estudio estadístico de los resultados obtenidos en los análisis de las aguas de ambas marismas.	214
III.4. SUELOS.	217
III.4.1. pH y actividad biológica.	217
III.4.2. Materia orgánica, nitrógeno y fósforo.	228
III.4.3. Capacidad de intercambio catiónico.	238
III.4.4. Contenido y evolución de la concentración de sulfatos.	247
III.4.5. Contenido total y asimilable de metales pesados.	250
III.5. SEDIMENTOS DE LAS MARISMAS DE LOS RÍOS XUBIA Y FERRERÍAS.	271
III.5.1. Textura.	271
III.5.2. Materia orgánica.	271
III.5.3. Acidez- basicidad.	275
III.5.4. Capacidad de intercambio catiónico.	276
III.5.5. Fósforo asimilable.	278
III.5.6. Nitrógeno.	280
III.5.7. Contenido de metales.	282
III.5.8. Índices de geoacumulación.	300
CAPÍTULO IV. SÍNTESIS Y CONCLUSIONES.	307
IV.1. AGUAS.	307
IV.2. SUELOS.	309
IV.3. SEDIMENTOS.	311
IV.4. CONCLUSIÓN FINAL.	311
CAPÍTULO V. BIBLIOGRAFÍA.	315

## ANEXOS

ANEXO I. TABLAS DE DATOS.

ANEXO II. CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELOS Y SEDIMENTOS.

ANEXO III. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO.

## **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**





## **CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.**

### **I.1. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**

Las descargas de residuos industriales, agrícolas y urbanos son las fuentes principales de contaminación de los ecosistemas costeros. En las zonas de marisma por ser áreas restringidas, los efectos de la influencia antrópica se manifiestan con mayor intensidad sobre la calidad de los suelos, sedimentos y aguas.

La marisma formada en la desembocadura del río Xubia (Ría de Ferrol) está afectada por diversos aportes contaminantes de origen antrópico que, junto con su morfología semicerrada, la convierten en una zona donde la calidad de los suelos, sedimentos y aguas, así como el equilibrio físico-químico del ecosistema pueden verse gravemente alterados.

El río Ferrerías (Ría o seno de Villarrube) forma en su desembocadura una zona de marisma, en donde a diferencia de la anterior, la actividad humana no supone una fuente de riesgos para la calidad de suelos, sedimentos y aguas.

Con la finalidad de evaluar el estado actual de estas dos marismas y cuantificar el impacto de los aportes contaminantes sobre las características físicoquímicas de los suelos, sedimentos y aguas situados en la desembocadura del río Xubia, se realizó la determinación de indicadores químicos de calidad (pH, contenido total y disponibilidad de metales, contenido de materia orgánica, nitrógeno orgánico e inorgánico, fósforo, etc.), en muestras tomadas en las dos marismas.

Paralelamente, se muestrearon suelos, aguas y sedimentos. La calidad de estos dos últimos y la carga contaminante que soporten dirigirán los intercambios físicoquímicos que se establezcan en los suelos circundantes. En los sedimentos se realizaron las mismas determinaciones que en los suelos, mientras que en las aguas se llevó a cabo una caracterización química, física y biológica.

Los muestreos de suelos, sedimentos y aguas se realizaron mensualmente a lo largo de un año, con la finalidad de localizar posibles variaciones en la carga contaminante debidas a la influencia estacional, y a las continuidades o discontinuidades en los vertidos.

Con la información obtenida, y estableciendo comparaciones entre las dos marismas, se pretende diagnosticar la calidad actual de estas áreas y las perspectivas de futuro.

Los objetivos generales son:

- Caracterizar y evaluar los suelos mediante parámetros químicos en dos zonas de marisma, una afectada por la actividad humana y otra donde esta influencia es muy escasa.
- Evaluar la calidad de sedimentos y aguas en las dos marismas, para establecer la influencia y los intercambios que se establecen con los suelos de la misma zona.
- Establecer una comparación entre las dos marismas.
- Diagnosticar el estado actual, y las perspectivas de futuro.

## **I.2 INTRODUCCIÓN.**

### **I.2.1. Origen de las rías.**

La costa de Galicia se sitúa en el contacto entre el basamento hercínico de la Meseta y el orógeno Pirenaico, habiendo estado sujeta a una historia tectónica muy complicada. Parte de esa costa presenta la característica de que los valles fluviales se han encajado, siendo invadidos por el mar y quedando influidos por la penetración de las mareas.

La costa de ría es característica de Galicia, aunque no sea el único tipo de costa que existe en ella; la ría presenta, una personalidad tan definida, incluso dentro del contexto mundial, que su denominación en castellano pasó como tal a la nomenclatura geológica internacional.

Ferdinand Von Richthofen (1866), fue el primero que utilizó el concepto de ría, al describir las rías gallegas como un tipo diferenciado de costas transversales que resultan de una transgresión marina que interfiere con un relieve preexistente de origen fluvial con sus rasgos principales modelados por la tectónica; aunque también influidos por la erosión marina, debido a las diferencias litológicas del litoral, lo cual equilibra la acción de los ríos que desembocan en ellas.

A partir del trabajo de Von Richthofen, el concepto y origen de las rías fue estudiado sucesivamente por Gulliver (1889), Schurtz (1902), Scheu (1913), Davis (1915), Carle (1947) y Torre Enciso (1954, 1958).

En 1966, auspiciado por la labor del profesor Parga Pondal en el Laboratorio Geológico de Lage, se publican casi simultáneamente dos importantes trabajos relacionados con el origen y evolución de las rías, de los que son autores Pannekoek (1966) y Nonn (1966).

Nonn considera que el nombre de ría sólo puede darse a una bahía más larga que ancha, y que es prolongación, al menos en parte, de un sistema hidrográfico que ha sido anegado por hundimiento tectónico o por transgresión.

Todas las rías poseen una serie de rasgos comunes que son:

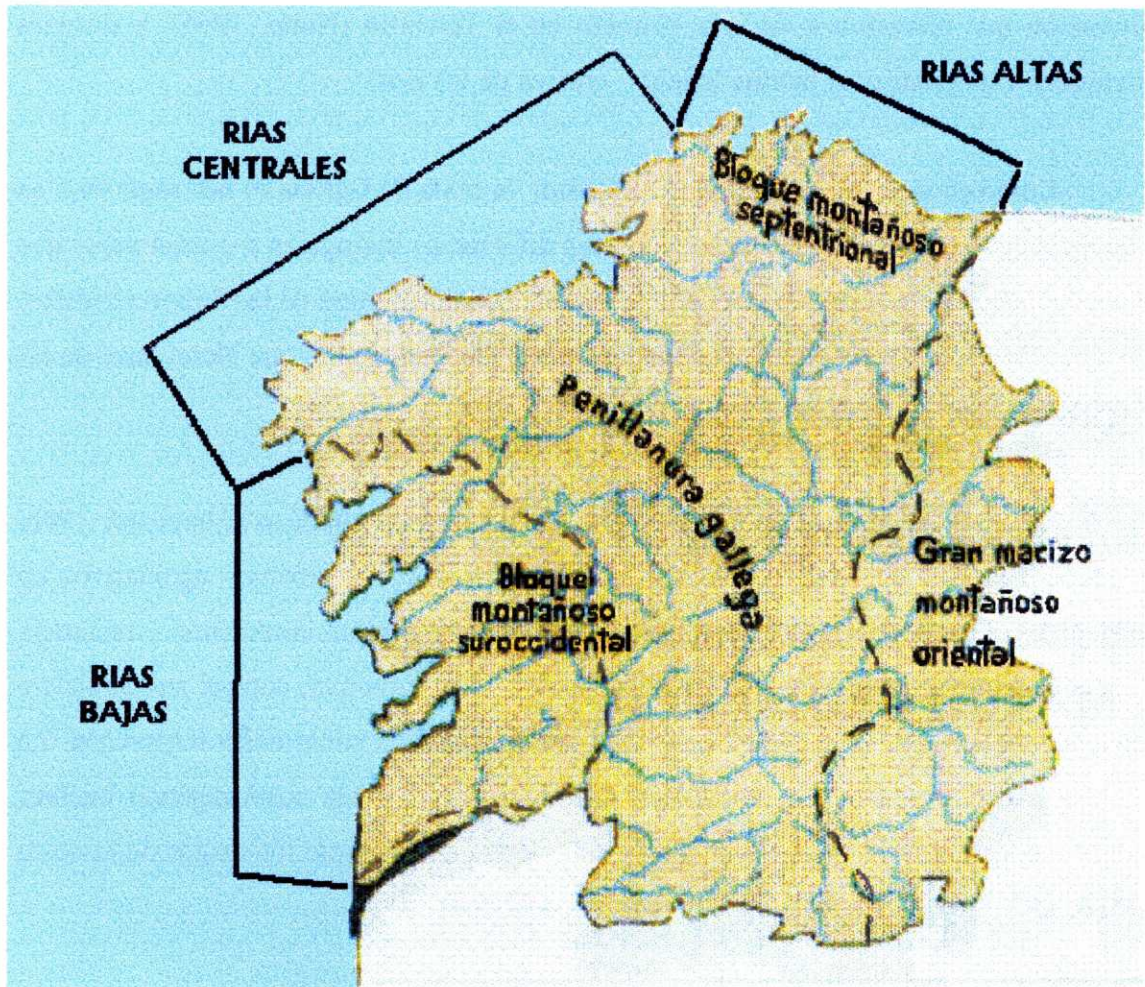
- *Parte alta*, donde las características de erosión fluvial son más claras. Les da el carácter de valle fluvial inundado; aunque pueden predominar, a veces, los rasgos estructurales sobre los fluviales.
- *Parte intermedia* cuyas vertientes son de origen no fluvial, a veces con un estrechamiento, como Rande en la ría de Vigo, pero que pueden dar lugar a valles de gran amplitud.
- *Parte externa o sumergida*, generalmente poco colmatada por la sedimentación.

De acuerdo a este planteamiento, Nonn, clasifica a las rías en diferentes tipos que son los siguientes:

- *Tectónicas*: aquellas en las que en su origen predomina el factor tectónico. Son todas las rías en las que el modelo fluvial es incapaz de justificar su relieve actual, como es el caso de las de Vigo, Pontevedra y Muros.
- *Rías alvéolos o Cubetas de alteración terciaria*: Aquellas en las que durante las fases marinas regresivas la alteración fluvial fue importante, como son la de La Coruña y Arosa.
- *Rías en embudo*: este tipo de ría se corresponde con la parte inferior de un río inundado por el mar. Ejemplos de este tipo son las rías de Ortigueira, El Barquero, Foz, Ribadeo, Cedeira, Ferrol, Ares, Betanzos, Laxe y Camariñas.



• *Rías mixtas*: son aquellas que presentan una mezcla de los caracteres que sirven para definir los tipos anteriores de rías. Se pueden considerar como ejemplos de este tipo de rías, algunas de las anteriormente citadas como ejemplo de alguno de los tipos de rías precedentes; tal es el caso de las de: Vivero, Ortigueira y Cedeira: Con caracteres fluviales y de cubetas de alteración. Ribadeo, Camariñas y Betanzos: Con caracteres fluviales y tectónicos.



**Figura. 1.** Esquema tectónico de Galicia Occidental (Torre 1958).

Todos los autores parecen estar de acuerdo en que la tectónica terciaria es la causante de los actuales relieves de Galicia, aunque en dicho proceso también han intervenido los efectos combinados del levantamiento epirogénico general del país y de las oscilaciones eustáticas marinas durante el Pleistoceno que permite, por una parte, la conservación de los niveles marinos interglaciares y, por otra, la excavación de las actuales rías por los cursos fluviales que desaguan a través de ellos, durante las fases marinas del Cuaternario. Un importante papel fue desarrollado por los procesos de alteración que afectaron a Galicia, primero en el Terciario (Nonn, 1966), y después durante el Cuaternario, al facilita la labor erosiva de los ríos.

Como consecuencia de todo lo expuesto, la costa de Galicia es heterogénea y en ella, además de los factores mencionados, las diferencias litológicas y estructurales que presenta influyen en la mayor o menor preponderancia de alguno de los factores citados. Es por eso que, aunque con algunas matizaciones, la clasificación que Nonn hace de las rías gallegas parece la más precisa.

La zona de las rías gallegas es una costa primaria atlántica (Shephard, 1968; Fairbridge, 1968) que debe su forma actual a los procesos erosivos agradativos de origen continental, y a movimientos diastróficos de la corteza continental (fracturas). Como la estructura es perpendicular a la línea de costa principal, aunque subparalela a las rías propiamente dichas, también puede ser considerada como costa transversal. La erosión marina ha influido sobre determinados tramos de esta costa dejando huellas, más o menos intensas, pero no ha conseguido destruir totalmente los rasgos de la costa primaria.

No puede definirse como una costa de hundimiento, puesto que durante todo el cuaternario y parte del terciario, ha estado sometida a un proceso de levantamiento epirogénico. Su forma de actuar es el resultado de un proceso de anegamiento consecuencia de la transgresión Flandriense (postglacial).

Las investigaciones sobre las rías que se están realizando, desde 1970, y que siguen cuatro líneas de trabajo independientes, son las siguientes:

- La primera: es consecuencia de la explotación de las cuencas de lignito y de la prospección de recursos petrolíferos en el borde de la plataforma continental gallega, y va a permitir definir la tectónica y la estratigrafía de los sedimentos terciarios tanto continentales como marinos.
- La segunda: está dirigida al estudio de la dinámica de los procesos de alteración en Galicia, tanto en el momento actual como en el pasado (Cenozoico).
- La tercera: es la dedicada al estudio de la estratigrafía y sedimentología cuaternaria partir de los niveles marinos transgresivos hoy en día situados por encima del nivel del mar a lo largo de todo el borde costero de Galicia. A todo eso hay que añadir la interpretación de los numerosos datos proporcionados por los sondeos en ríos y fondos de rías de toda Galicia.
- La cuarta: está relacionada con el estudio de la contaminación de las rías y los efectos de la misma sobre los seres vivos.

Vanney et al. (1979), consideran que el comienzo de la historia de las individualizaciones de las rías se sitúa en el Mesozoico inicial; teniendo lugar una cierta individualización de la Costa Gallega de la Plataforma Canadiense por una fase de “rifting” a la que corresponde una sedimentación, primero evaporítica y luego recifal, que se data como Jurásica.

La verdadera individualización de la Costa Gallega, separación de Galicia y Norteamérica, se produce, sin embargo, durante una segunda fase “rifting” (tardi-Jurásica Cretácica-inicial), teniendo lugar una sedimentación de pizarras negras que aparecen en la base del nuevo talud continental.

La fase de nivelación, consecuencia del desplazamiento del eje de expansión del fondo oceánico entre el final del Cretácico y el Terciario inicial, origina una inmersión general de todo el borde costero, el cual queda así fosilizado por depósitos de origen continental. Sin embargo, es en la distrofica posterior (principalmente Eocena) cuando

la larga subsidencia normal del margen pasivo que formaba la costa gallega fue interrumpida por una fase de "rifting" que ocasionó, sobre todo, un período relativamente corto de inestabilidad. Esta transformación temporal de la costa gallega en un activo dio lugar a la formación de superficies de erosión escalonadas e inclinadas, y a la formación de un tipo particular de Rías. Ello equivale a postular un origen de las Rías y Fosas tectónicas terciarias gallegas durante el Eoceno.

Para Vanney et al. (1979), es durante la fase final, denominada post-orogénica, cuando tiene lugar una subsidencia regional progresiva del borde continental que ocasiona la inmersión de la plataforma continental y de las Rías.

Por otra parte, desde 1981 se vienen realizando estudios sistemáticos con los depósitos de la Cuenca Terciaria de Meirama (Caravantes, 1983; Cossio y Ojanguren, 1983) que confirman igualmente la necesidad de una revisión de las dataciones, para el Terciario gallego, y por lo tanto de la edad de la formación de las Rías gallegas (al menos en algunos casos) que, de confirmarse las hipótesis anteriormente expuestas, serían mucho más antiguas que el Mioceno.

Como consecuencia del programa de investigación sobre los procesos de alteración del sustrato rocoso de Galicia (tanto fósiles como actuales) que lleva a cabo, desde 1977, el Grupo Gallego del Cuaternario (Vidal et al., 1979; Macias, 1980), se cuestiona la relación entre determinados procesos de alteración (suelos rojos) y clima terciario tropical; sosteniendo que tanto en el Terciario, como en el Pleistoceno, se han dado las condiciones para alteraciones consideradas indiscriminadamente como terciarias.

Los trabajos de Vidal (1977, 1978 y 1979) y Macias et. al. (1980), ponen claramente de relieve que la datación de los procesos de alteración debe de realizarse con arreglo a criterios seguros, que consideren la litología sobre la que se desarrolla la alteración, la posición geomorfológica y, en lo posible, los datos de edad absoluta o relativa.

El estudio de los depósitos marinos costeros emergidos, tanto en la zona de las Rías como en el resto de la costa gallega (Vidal, 1974; 1978; 1981; Vilas et al. 1985; 1986; 1987), unidos a los datos anteriores (Mensching, 1961; Butzer, 1967; Nonn, 1966; Pannekoek, 1966; 1970) confirman que las grandes formas de las Rías ya estaban definidas, en ciertos casos al menos (por ejemplo Muros), durante la gran parte del Cuaternario. Esto no niega el papel de moderador fluvial durante las fases regresivas cuaternarias, ahondando los cauces de los ríos, ni de la inundación postglacial, como factores importantes para justificar la actual forma de las Rías, como ya había sido indicado por Torre Enciso (1954).

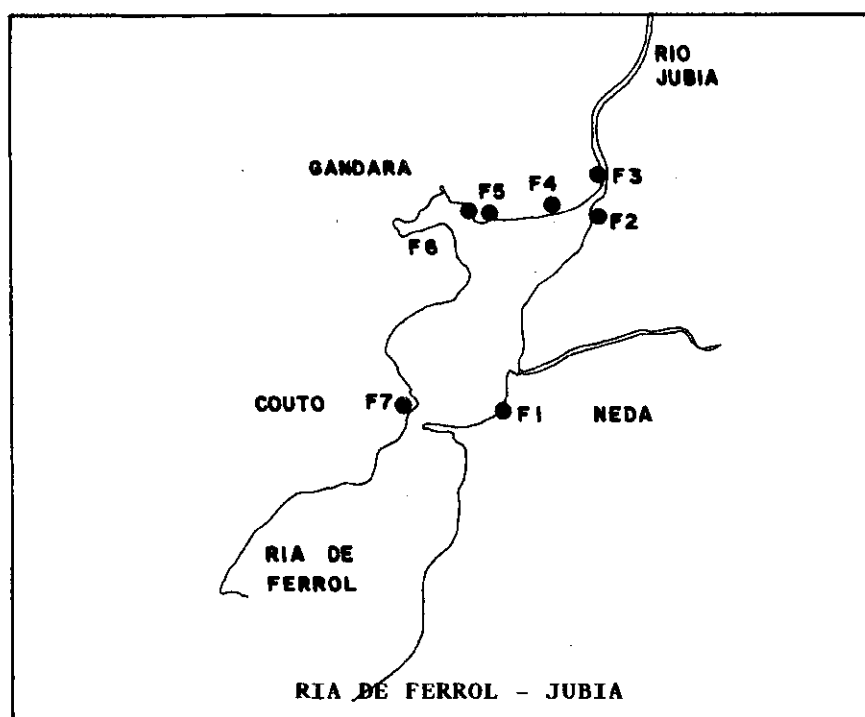
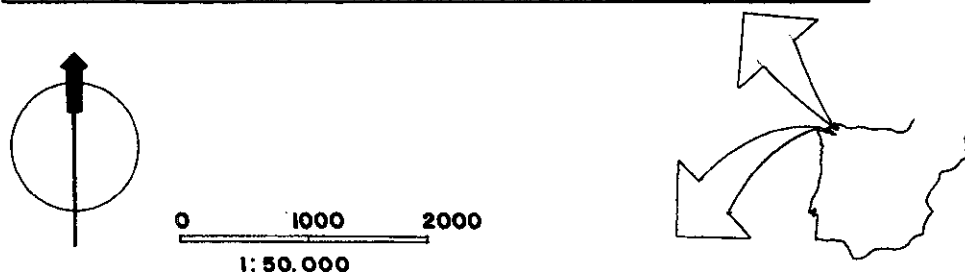
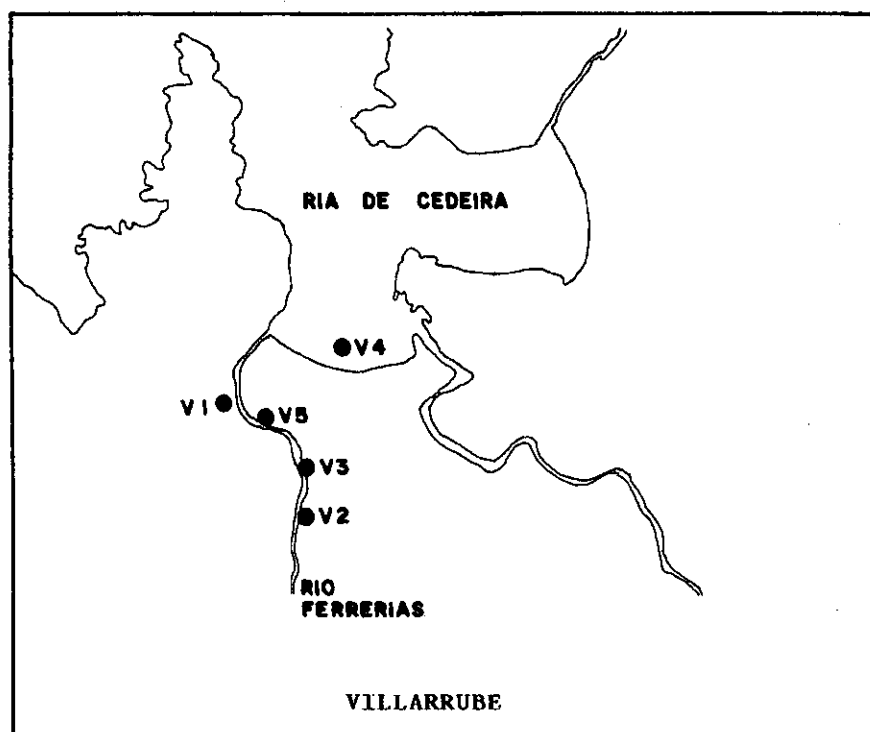
Si además de todo lo anterior se tienen en cuenta los datos aportados por los numerosos sondeos realizados en puntos clave para el conocimiento del Terciario y del Cuaternario costero y fluvial (si bien con objetivos diferentes al estudio geológico, fundamentalmente estudios de cimentación de obras de fábrica), podemos deducir que no todas las formas de fondo de Ría, (Pontevedra y Muros), identificadas como fosas tectónicas terciarias pertenecientes a la “Depresión Media” de Pannekoek, poseen, como el caso de Budiño o de Padrón, depósitos terciarios que la fosilicen; lo que apoya las ideas de Pannekoek y Nonn de que se trata de zonas de fracturación aprovechadas por la erosión.

Por último Vilas et al. (1986), detectan una etapa regresiva en la zona de Corrubedo hace unos 2000 años que puede afectar a la forma actual de las Rías. Este mismo autor, en un trabajo de 1987, hace una reconstrucción paleográfica de la línea de costa así como formaciones que dan lugar a flechas litorales, tómbolos arenosos, y complejos playa barrera-lagoon.

### **I.2.2. Localización geográfica del área de estudio.**

Las dos zonas o áreas objeto de estudio corresponden a dos rías del Norte de la provincia de La Coruña: la de Ferrol y la de Cedeira. (Figura 2).





**Figura 2.** Localización geográfica de las zonas de estudio.

*Ría de Ferrol:* Su situación geográfica corresponde a las coordenadas: Latitud 43° 20' N, Longitud 8° 16' 5'' W. El área de estudio escogida en esta ría ha sido la zona comprendida entre el puente del ferrocarril y el final de la misma, (desembocadura del río Xubia); se encuentra encuadrada dentro de los ayuntamientos de Ferrol, Narón, Neda y Fene. Su situación geográfica corresponde a las siguientes coordenadas: Latitud 43° 31' N, Longitud 8° 10' 10'' W.

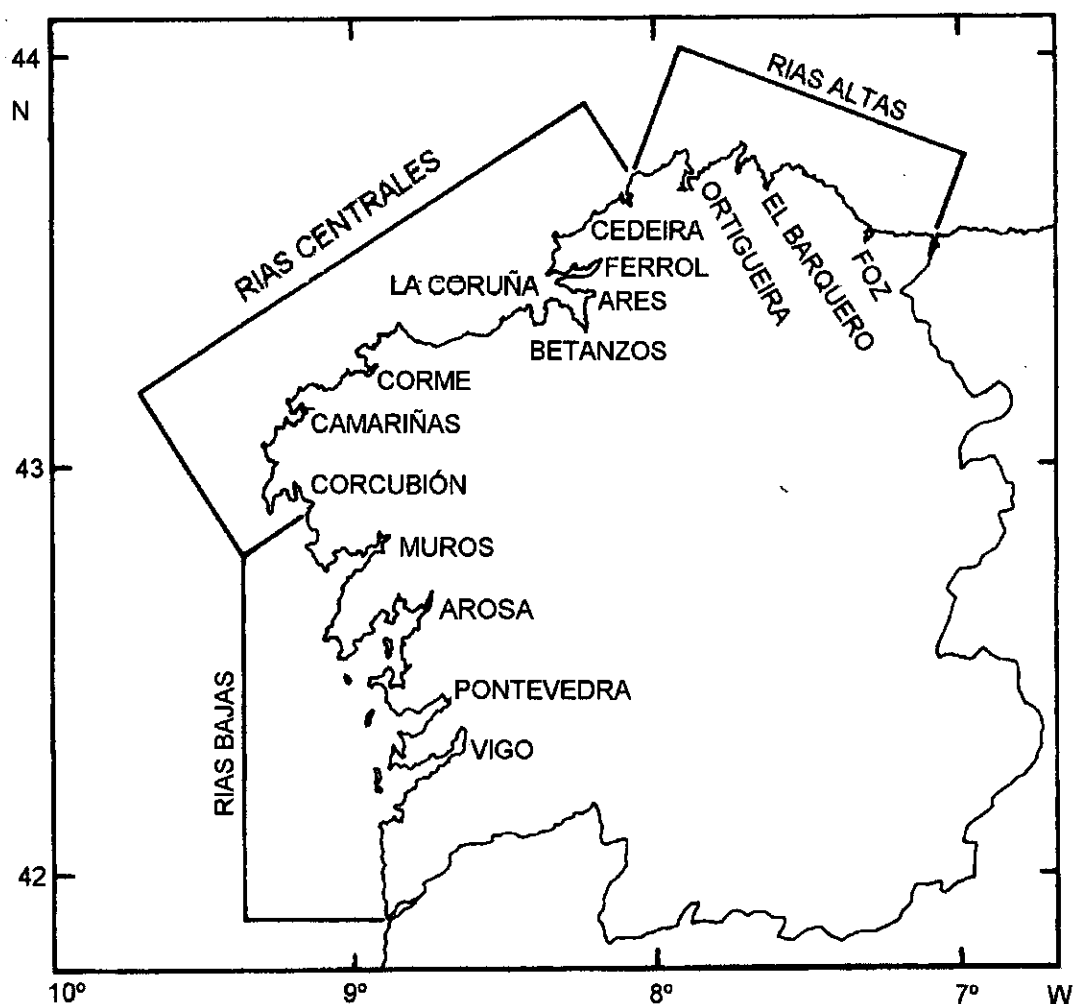
*Ría de Cedeira:* Su situación geográfica corresponde a las coordenadas: Latitud 43° 38,5' N, Longitud 8° 04' W. Aquí el área de estudio seleccionada corresponde al seno o ría de Villarrube, en la zona comprendida entre la desembocadura del río Ferrerías y el mar. Dicha zona pertenece al ayuntamiento de Valdoviño. Su situación geográfica corresponde a las siguientes coordenadas: Latitud 43° 38' 40' N, Longitud 8° 04' 30'' W.

En el esquema de la figura 3 se muestra la clasificación de las principales rías gallegas según Torre Enciso (1958) y, de acuerdo a ella, las rías de Ferrol y Cedeira se encontrarían dentro de las denominadas rías Centrales. Sin embargo, ambas se encuentran en el límite entre las rías Centrales y Rías Altas.

La denominación Rías Altas abarca todo el frente costero septentrional, formado por una alternancia de tramos lineales con otros sinuosos en los que se hunden pequeñas rías. Un rasgo común es el predominio de las costas altas, con abundancia de promontorios, calas y escarpados acantilados (en La Capelada están los más altos de Europa, 602 m).

El litoral galaico de las rías altas presenta una longitud que supera los 700 km., y podemos considerarlo dividido en cinco tramos, que son: Mariña lucense, (abarca desde la Ría de Ribadeo a la de Viveiro, continuación de la cornisa cantábrica que se estrecha progresivamente hasta desaparecer). Rías Septentrionales: comprenden las rías de Viveiro, O Barquero, Ortigueira y Cedeira, (con los cabos de Estaca de Bares y Ortegal, los puntos más septentrionales de España). Rías Centrales o Las Mariñas: que están formando un arco que va desde el cabo Prior a la punta de San Adrián, (el golfo

Ártabro), y en ellas se encuentran las rías de Ferrol, Ares-Pontedeume, Betanzos-Sada y A Coruña. Costa da Morte: comienza en el cabo Fisterra y abarca las rías de Corme-Laxe, Camariñas y Lires. Y por último las Rías de transición: Corcubión y Noia, unidas por una estrecha plataforma litoral al pie de escarpadas sierras (O Pindo, Barbanza), donde ya se aprecia el tipo morfológico de las Rías Baixas.



**Figura 3.** Principales Rías Gallegas (Torre Enciso, 1958). (Díaz-Fierros Viqueira, et al., 1996).

Las dos rías objeto de este estudio pertenecen respectivamente a las clases: Septentrional (ría de Villarrube, siendo por lo tanto de los puntos más septentrionales de España), y Central (ría de Ferrol).

### **I.2.3. Descripción general del medio físico.**

#### **1.2.3.1. Descripción de la Ría de Ferrol.**

La Ría de Ferrol abierta entre el cabo Prioriño Chico y la Punta del Segañ, se interna hacia Levante formando el abocinamiento con la ensenada de Cariño al pie del Monte Ventoso (242 m). Tiene 17 km. de longitud y una anchura media de 2 km.

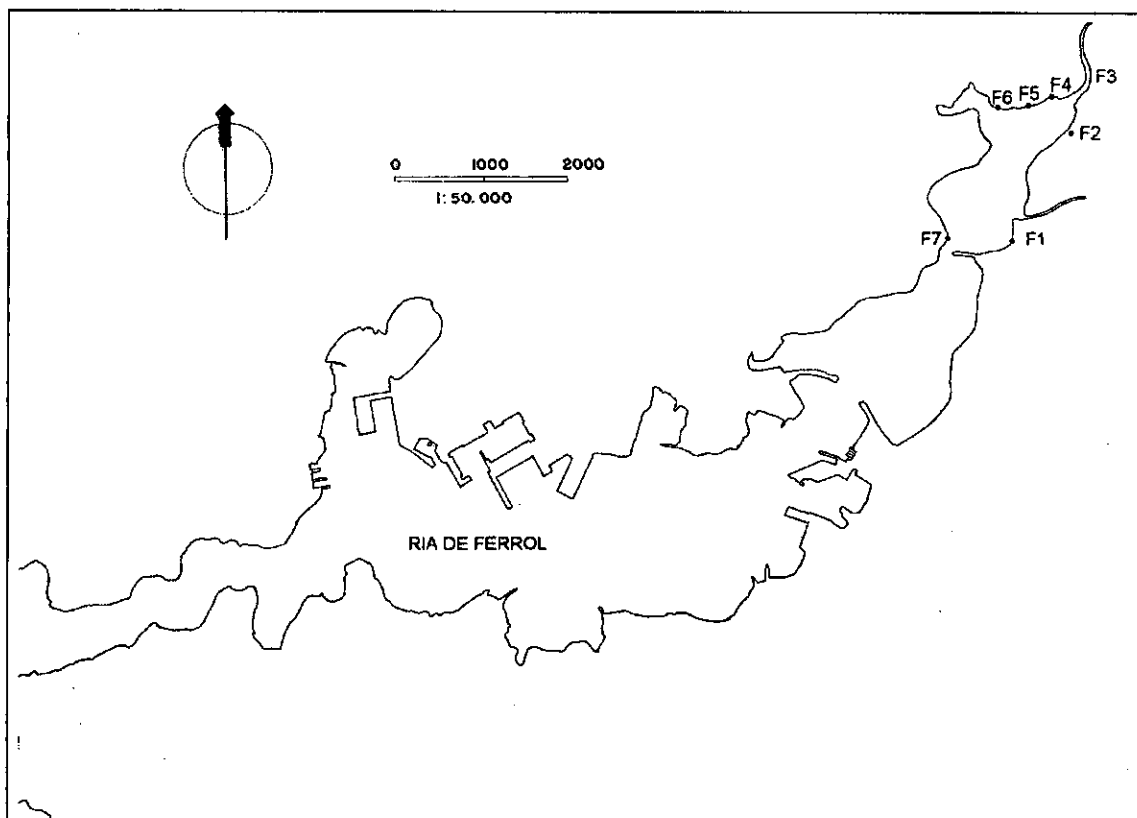
Esta ría, que pertenece a las llamadas rías embudo, se alarga en un canal de 6 km. de longitud, 350 m de ancho, 21 m de profundidad, con una velocidad de corriente de marea en ese punto de 221 cm/s; siendo el río Grande de Xubia el único río destacable que desemboca en ella. El canal se expande en una rada que dibuja al Norte la ensenada de La Graña y la de la Malata. Al Este se abre una península comprendida entre las ensenadas de la Malata y la de Caranza; le sigue la ensenada y punta del Montón, en la cual está emplazada la cabecera norte del puente que atraviesa la ría hasta la punta de las Pías. En el otro margen de la ría, las largas escolleras de este puente favorecen el aterramiento o colmatación.

Después de la ensenada del Montón, la orilla septentrional dibuja dos ensenadas, la de la Gándara y la del Couto, separadas por la punta de la Faisca de la que arranca la cabecera norte del puente ferroviario de la línea Betanzos-Ferrol, que se continua por una larga escollera. Siguiendo el margen de la ría, a través de las Aceñas, antiguos molinos de agua, se encuentra una de las zonas industriales de la ría de Ferrol, en la cual está instalada una empresa de transformación de chatarra en cabilla metálica; seguida de una zona en la que existió un lavadero de mineral, y ya en el fondo de la ría se llega al puente de Xubia, bajo el cual el río del mismo nombre une sus aguas a las de la marea ascendente para continuar en el lecho del estuario. El monte de Ancos y a continuación de él, el de Marrazón, dominan esta parte de la ría.

Pasado el puente, y siguiendo el margen de la ría, existe un pequeño esteiro donde vierte el Beelle (arteria del valle del Roxal, que en su cabecera se despeña en la Fervenza); en una de sus orillas fondearon y zarparon navíos, aunque hoy en día eso es imposible por estar colmatado por gran cantidad de sedimentos, lo que hace que el

cauce del río en este punto se encuentre muy alejado, y el calado sea muy pequeño, aun en la pleamar,

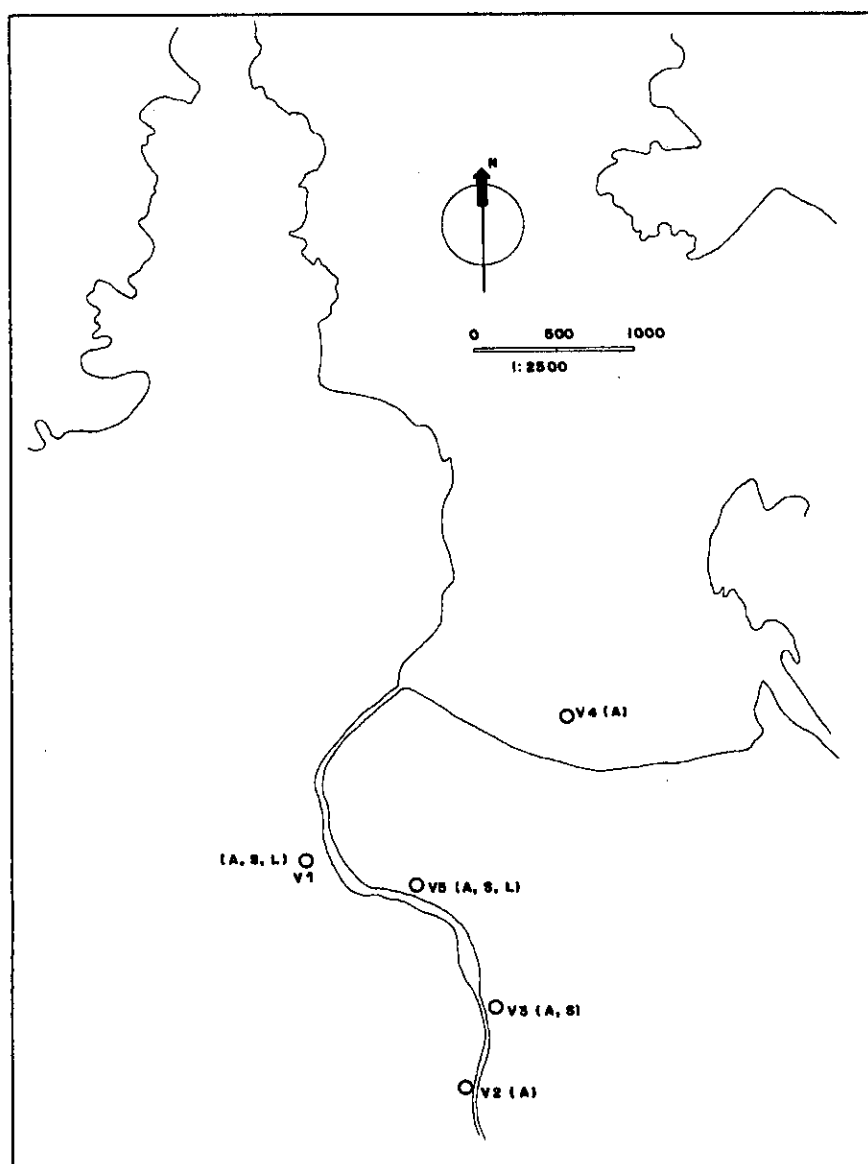
Siguiendo la orilla de este margen de la ría están Fene y Perlío, donde se encuentra ubicada la cabecera sur del puente de las Pías y su larguísima escollera. Después de la punta de la Pena do Ramo está Barallobre, a continuación el puerto y la playa de o Seixo. Le sigue la Punta Promontorio. La punta Leiras abre por Oriente la cala de Mugardos. Entre la punta de Mugardos y la punta Redonda se abre hacia el Sur la ensenada del Baño. El litoral corre hacia el Oeste y se alza en el Montefaro con su cima la Bailadora o Vixía, el cual domina por el sur la entrada de la ría de Ferrol. En el morro terminal se abre la ensenada de Chanteiro, entre las puntas del Segao y de la Coitelada. En la figura 4 se muestra el contorno de la ría de Ferrol, y la situación de los puntos de muestreo establecidos en ella para la realización de este trabajo de tesis.



**Figura 4.** Contorno de la Ría de Ferrol y situación de los puntos de muestreo en ella.

### 1.2.3.2. Descripción de la Ría o Seno de Villarrube.

La ría de Cedeira es la más occidental de las Rías Altas del Norte. Comienza en la punta Ardillosa por el Norte, se interna por el Este, (puntas Falcoeira, Sarridal, Robaleira) y finaliza al Sur en la punta Chirlateira. Comprende la Ensenada de Cedeira (desde punta Sarribal a punta Robaleira) y el conjunto de ensenada de Esteiro- Seno de Villarrube, comprendido entre la punta Robaleira y la punta Chirlateira.



**Figura 5.** Contorno del Seno de Villarrube y situación de los puntos de muestreo en el mismo.



El seno o ría de Villarrube está pues limitado por el flanco sur de la península das Croas, (ensenada de Esteiro y cala del Puntal), y al norte con la península de Pantín; la cual, (desde el Coto da Fraga, 257 m), avanza recortada hacia el Norte para finalizar en la punta Chirlateira, que será, por lo tanto, el confín de la ría-seno de Villarrube y de la ría de Cedeira.

La ría o seno de Villarrube pertenece al Ayuntamiento de Valdoviño. Se encuentra situada en la zona septentrional del municipio; esta zona presenta un relieve muy articulado formado por alineaciones de escasa altitud, de dirección predominante N-S, que culminan en el pico Monte Agudo (376 m). El accidentado frente costero presenta en este tramo una sucesión de puntas y playas, siendo la de Villarrube una de ellas.

En la figura 5 se muestra el contorno del seno de Villarrube, así como la situación de los puntos de muestreo establecidos en dicha zona para la realización de este trabajo de tesis.

#### **I.2.4. Geología.**

En Galicia desde el punto de vista topográfico, las tierras bajas, los amplios valles atlánticos, de las provincias occidentales (el 34% del territorio tiene allí una altitud media inferior a 200 m), contrastan con la elevación de las tierras interiores (por encima de 600 m de altitud están el 33 % de Lugo y el 68% de Ourense). Este contraste altitudinal corre parejo a otro morfológico entre los altiplanos de la Galicia Septentrional, y la sucesión de sierras y depresiones de la Galicia Meridional.

También la litología combina un sector occidental formado por rocas ígneas y metamórficas, (granitos principalmente), y otro oriental constituido por rocas sedimentarias (pizarras y esquistos en su mayoría), todos ellos de edad precámbrica y primaria.

Es pues, el solar gallego, un zócalo paleozoico, sometido a fases de peniplanización durante el Primario que, sobreelevado en el Secundario, mantuvo una larga “calma” geológica durante el mesozoico.

El macizo gallego presentaba, a principios del Cuaternario, un relieve que en sus líneas maestras era como el actual. En la Era Terciaria, como consecuencia del Plegamiento Alpino, el rígido zócalo se fragmentó en una densa y compleja red de fallas y fracturas, responsables de la formación de los relieves actuales. Los escasos sedimentos terciarios se alojaron en el fondo de las fosas recién creadas por desnivelación local de los bloques.

Se formaron entonces los suelos fértiles, yacimientos minerales (principalmente lignitos) y el acontecimiento más original: la formación de las rías. Este hecho, probablemente ocurrió a finales del terciario, coincidiendo con una subsidencia del borde continental, simultáneamente con importantes movimientos epirogénicos verticales que renovaron las estructuras hercinianas, actualizando en el relieve las antiguas direcciones estructurales.

El relieve gallego, formado por sierras alomadas y montes de perfiles convexos, regularizados en suaves pendientes, se organiza en función de dos factores:

\* El primero es la diferenciación litológica. El roquedo granítico occidental dio formas algo más enérgicas que los materiales sedimentarios plegados del sector oriental, donde las cuarcitas dejan los plegamientos antiguos en resalte, entre amplias y suaves vallonadas.

\* El segundo factor fue la respuesta a los episodios tectónicos, relacionada con la distancia a los centros o núcleos orogénicos. Surgió así el contraste citado que opone las penillanuras bien conservadas y las sierras de escasa elevación de la Galicia septentrional a la sucesión de sierras y profundas depresiones de la Galicia sur.

La zona de estudio presenta los siguientes tipos de materiales (IGME, 1976):

- rocas básicas: coinciden con la parte más alta.
- ultrabásicas.
- paragneis de Cabo Ortegal. ]
- rocas del grupo de Moeche ] rocas sedimentarias ígneas

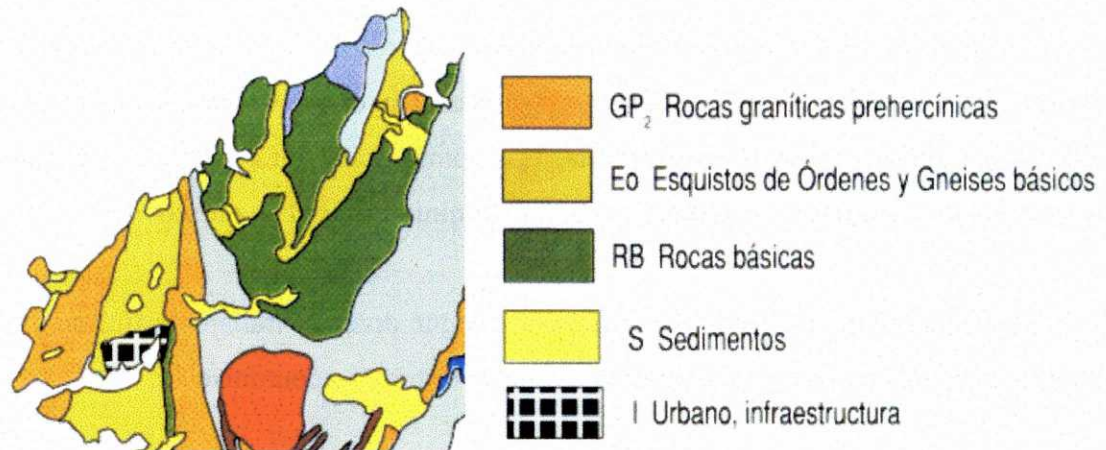
Se pueden distinguir dos dominios, uno occidental o “Dominio de la Serie de Ordenes” y otro oriental o “Dominio del Olló de Sapo”. Entre ambos se localiza el “Complejo de Cabo Ortegal”.

El grupo de Ordenes está constituido por una importante extensión de cuarzo-esquistos, esquistos y metasamitas feldespáticos. Dentro de esta zona existen unas pequeñas porciones de mantos detríticos, de dunas, etc. . Incluido en el “Dominio del Olló de Sapo”, se encuentra el grupo de Moeche, constituido por esquistos anfibólicos, ortogneis anfibólico, serpentinitas y bloques de esquistos cristalinos.

El “Complejo de Cabo Ortegal” aflora de forma ovalada, con el eje N-S reposando sobre rocas más o menos modernas. Este complejo se encuentra afectado por el grupo de fallas con dirección NE-SW. Dentro de dicho complejo, en la zona de estudio, aparecen los siguientes materiales: Gneis, ecoglititas y gneises bandeados, los cuales se encuentran en una banda que aparece en el borde E del complejo, extendiéndose desde el N. En esta banda encontramos intercalaciones de lentes de ecoglitita retrógrada, anfibolita y granulitas. Poniéndose en contacto, al parecer, normalmente con gneises de anfíbol y granate, o bien contactando mecánicamente con los gneises de Cariño esto queda marcado por la presencia de masas alargadas de serpentinita alineada. Morfológicamente constituyen suaves lomas en contraposición a los resaltes ecoglíticos. Suelen ser gneises de dos micas, predominando la biotita.

Independientemente de las pequeñas intercalaciones ecoglíticas mencionadas anteriormente, existen tres bandas extendidas según alineaciones de dirección NNE-SSW, que se marcan excepcionalmente en la Sierra de Moles formando pliegues y reducidas hacia el Sur, bien por cambios laterales o por causas tectónicas, quizás

debidas a su diferente competencia al estar englobadas en gneises de dos micas. Independientemente existen pequeños afloramientos dentro de rocas básicas. En la figura 6 se muestran los principales tipos de materiales primarios de los suelos de la zona de estudio.



**Figura 6.** Principales tipos de materiales en la zona de estudio. (Macías,F., Calvo de Anta., R., 1992).

Se presentan rocas metabásicas, extendidas en varias franjas entre rocas ultrabásicas serpentinizadas y los gneises anteriormente descritos. Con mucha frecuencia estas rocas afectadas por diversas etapas metamórficas, aparecen formando parte de facies granulíticas. Son rocas regularmente orientadas, constituidas por intercalaciones de gneises de dos micas con granate, con gneises de granate y hornblenda. Son bandas con desarrollo de glándulas de cuarzo y plagioclasa porfidoclástica, probablemente relacionada con los gneises bandeados ya citados. Las anfibolitas se presentan en menor proporción y se sitúan preferentemente hacia los bordes del complejo, desarrolladas especialmente al S y al W del mismo. Son rocas constituidas esencialmente por hornblenda y plagioclasa, presentan marcada esquistosidad y suelen tener un estrecho bandeo de segregaciones plagioclásico-anfibólico.

Bajo el nombre de rocas ultrabásicas serpentinizadas, se agrupan las que están formadas por olivino, piroxeno, anfíbol y minerales de hierro (peridotita anfibólica con clorita) que presentan intensa serpentización y cataclasis. Cuando afloran, formando parte de extensas franjas, suelen presentar texturas bandeadas, este bandeo es debido a una alternancia de capas con variación del contenido de olivino y/o piroxeno.

Los gneises de dos micas blastominolíticos, aparecen en la parte superior del complejo. En el borde oriental el contacto es mecánico con los gneises bandeados, mediando pequeños retazos de serpentinitas. La composición más frecuente de estos gneises es cuarzo, plagioclasa, granate, silicatos aluminicos, biotita y moscovita.

La alteración de los materiales geológicos, según diversos trabajos realizados, se encuentra dividida en tres tipos de ambientes que se resumen a continuación:

- 1- Sistemas bien drenados, caracterizados por una eliminación relativamente rápida de la solución de la alteración que no permite la aparición de ningún rasgo de origen hidromorfo.
- 2- Sistemas de drenaje alternante, caracterizados por presentar fases en las que los materiales aparecen saturados o casi saturados en agua y otros en los que se produce una fuerte deshidratación. Son rasgos típicos de la formación de moteados con fuertes contrastes de coloración.
- 3- Sistemas con saturación de agua casi permanente y lenta movilización de la fase líquida. Se originan materiales con típicas tonalidades grises y/o azules (2,5Y o 0,5Y).

Hay que destacar, en primer lugar, el carácter incipiente de los procesos que afectan a los materiales existentes en las zonas rejuvenecidas por abrasión litoral, únicos lugares donde aparecen suelos de tipo Ranker-Litosol. En las alteraciones relictas hay que señalar que se trata de procesos más evolucionados, en los que el drenaje es el

factor más decisivo en la dirección y la intensidad, tanto de la destrucción de los minerales primarios, como de la neoformación.

En los medios que están bien drenados se presenta una evolución ferromosialítica, con formación de caolinita y destrucción prácticamente total de los minerales primarios alterables. El proceso no alcanza la intensidad observada en el caso de las rocas metabásicas, lo que se manifiesta tanto en los menores contenidos de caolinita como en la presencia de materiales pobremente ordenados de aluminio y silicio.

En los medios confinados predominan los materiales de tipo mica y aparecen pequeñas cantidades de esmectitas, siendo los filosilicatos poco abundantes. Los amorfos y criptocristalinos son inexistentes.

Una tendencia intermedia podría describirse en caso de sistemas con humedad alternante. Hay una neoformación importante de caolinita, mayor incluso que en los medios bien drenados, pero en cambio apenas existen materiales alterados en estos medios. La textura de los productos de alteración es en general, más fina que en las saprolitas de medios bien drenados; siendo muy frecuentes las texturas franco-arcillo-limosas e incluso arcillosas. No obstante hay que señalar una diferencia entre las zonas con distinta coloración, siendo las de colores blanquecinos las de texturas más gruesas debido a su mayor contenido e cuarzo.

En condiciones de drenaje impedido, con presencia permanente de agua los esquistos se alteran dando una masa compacta de colores verdosos grises o azulados, de textura muy fina y fuertemente adhesiva y plástica.

La alteración de las granulitas ha sido estudiada por López et al., (1985). El proceso de meteorización se puede definir como una hidrólisis en medio ácido, caracterizada por la pérdida de bases y la tendencia al sistema residual de Chesworth ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). De  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hay una acumulación relativa, lo que conduce a una alteración de tipo ferralítico. La secuencia de la movilidad en medios bien



drenados es Na,Ca,Mg > Si > Al > Fe > Mn, K . En ellos hay una destrucción de plagioclasas y de los minerales ferromagnesianos con formación de filosilicatos 1:1, gibbsita y oxi-hidróxidos de hierro. También aparecen micas y cloritas feríferas degradadas.

Los perfiles de alteración que se originan sobre las anfibolitas son bastante profundos (García Paz, 1982), intensamente coloreados en tonos rojizos y/o amarillentos, constituidos por materiales de textura fina y apariencia masiva.

La fase inicial de la meteorización es la formación de una aureola de oxi-hidróxidos de hierro en torno minerales opacos y la fuerte destrucción de las plagioclasas e incluso de los anfíboles. Como productos se obtienen oxihidróxidos de hierro poco cristalinos, gibbsita y comienza la formación de un filosilicato 1:1 dioctaédrico de bajo grado de orden.

En los horizontes profundos, los materiales fuertemente alterados conservan todavía la estructura de la roca primitiva, pero ninguno de sus componentes mayoritarios. Sus componentes son oxihidróxidos de hierro mejor cristalizados, gibbsita en una proporción muy baja y filosilicatos 1:1 dioctaédricos en mayor proporción que las fases iniciales. El proceso de edafización consiste en una reordenación estructural del material y en la continuación de la evolución mineralógica.

Desde el punto de vista geoquímico, la característica principal es la gran pérdida de bases que sufren estas rocas desde el inicio de proceso. Durante la alteración se produce una marcada pérdida de  $\text{SiO}_2$  y un incremento relativo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Es que es muy frecuente, en los perfiles desarrollados sobre anfibolitas, la presencia de una línea de piedras o depósito coluvial recubriendo los horizontes. Esto sugiere la posibilidad de que se trate de horizontes de alteración relictos que se han desarrollado bajo un clima tropical, o bien bajo un clima semejante al actual que haya actuado durante una largo período de tiempo.

En términos generales, la alteración de los gneis es similar a la que se observa sobre materiales graníticos (Macías et al, 1981).

El mecanismo de alteración es fundamentalmente una hidrólisis débilmente ácida, como se deduce del pH de la solución del suelo, que oscila entre 5,8 y 7,1. El bajo nivel de Al en solución es una prueba de la escasez, en estos niveles, de productos orgánicos complejantes; disminuyendo en consecuencia el ataque a los minerales 2:1 que apenas se degradan.

En los horizontes superficiales, debido a la influencia del factor biótico, el sistema de alteración resulta diferente. El pH es más ácido (entre 4 y 6,4) y hay mayor actividad de los complejantes orgánicos. En estas condiciones el mecanismo de alteración es desde una acidólisis a una ácido-complexólisis moderada, provocando la degradación de los minerales 2:1. La abundancia de Al suministrado por el material de partida hace precipitar rápidamente los complejos, favoreciendo la existencia de islotes aluminicos en la intercapa de micas degradadas.

### **I.2.5. Geomorfología.**

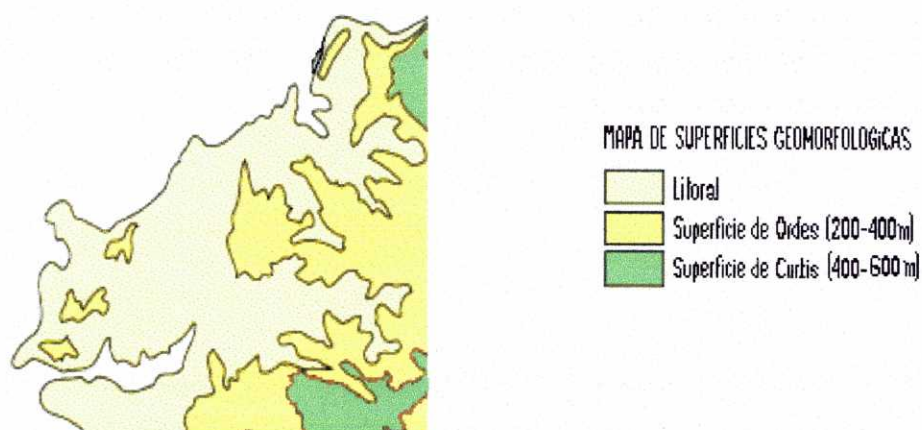
En el entorno de la zona de estudio encontramos altitudes comprendidas entre 0 y 600 m, (la cota máxima está en Peña dos Ladrós con 602 m); observándose un aumento de la altitud y pendiente en dirección a la Sierra de A Capelada.

A lo largo del río Grande de Xubia, que presenta una pendiente de un 23- 35 %, así como a lo largo de una importante franja que se extiende desde la ría de Ferrol a la playa de la Frouxeira , (con suave pendiente del 2- 6%), se encuentran las altitudes mínimas, entre 0- 100 m; continuando por la costa, se observan acantilados con fuerte relieve y abundantes afloramientos rocosos, hasta llegar a la población de Cedeira donde la pendiente es mínima (2- 6 %). Entre el norte del río Grande de Xubia y el este del río Mera se encuentra un bloque montañoso que coincide con la meseta miocénica.

En cuanto a la tectónica de este sector, existen fracturas cortas y de dirección variable y, excepto el accidente San Sadurniño-Cantallarana, el aspecto topográfico deriva esencialmente de niveles de erosión.

Destaca el Monte Gradoy, al Sur, de 370 m de latitud, al norte del río Ferrerías, donde se encuentran bastiones aislados y un largo lomo donde en 4,5 km. Las altitudes permanecen comprendidas entre 350 y 380 m (Pena da Cabra, Pena da Senra). Más al Norte los lugares culminantes están alejados unos de otros, son el Monte Agudo(376 m) y las jorobas del Monte Francoy (400 m) y de la Forca (352 m) al Este de Cerdido. El resto de las altitudes en este sector son sierras de un nivel inferior.

En la figura 7 se muestran las principales unidades geomorfológicas de las dos áreas de estudio de este trabajo de tesis.



**Figura 7.** Principales unidades geomorfológicas del área de estudio (Macias, F. y Calvo de Anta, R., 1992).

La depresión de Moeche se encuentra cercada por relieves planos con cotas entre 260 y 310 m. En torno al río Grande de Xubia se produce un descenso de la inclinación, de tal manera que éste no queda encajado. Entre los montes Nenos, Agudo y Francoy se forman unos valles con vertientes débilmente inclinadas (6-8%), quedando hacia la periferia fuertemente encajados. El aplanamiento de cimas de estas sierras, sólo lo sobrepasan algunas crestas con pendiente suave como Pena Escrita o Monte Golpeiro.

En torno a la ría de Cedeira y ríos tributarios, la erosión regresiva es más marcada. Estos ríos circulan encajados, su trazado rectilíneo está guiado por contactos litológicos o por fracturas (Río Forcadas o Ferrerías). El nivel de aplanamiento de este sector, se ve favorecido por el tipo de rocas de la zona.

Las zonas de máxima altitud y pendiente, situadas una al Este de Somozas, donde se encuentra Peña dos Ladrós (602 m), Penas da Lebre (597 m), Pico de Marban (507 m), y otra al Norte del río Mera donde la Sierra de Moles alcanza su máxima altura con el Pico de Moles (555 m), habiendo un desnivel del orden de 300 m, hasta el río de las Mestas.

#### **I.2.5.1. Morfología y relieve.**

##### ***I.2.5.1.1. Morfología de la Ría de Ferrol.***

La parte interna se abre en los alrededores de un dominio de contactos litológicos anormales. Una banda de rocas básicas muy alterada, de Narón a Neda, dispuesta de manera meridiana al lado de un afloramiento de granito, cortado y descolgado por una falla WNW-ESE. La explotación de esta zona de fragilidad explica el aspecto ramificado en “espina de pescado” del principio de la ría. Como el río Grande de Xubia no sigue, sin embargo, la fractura durante su trayecto, su curso encajado no permite ser penetrado por la marea. El desarrollo de la ría está guiado en los alrededores por el contacto entre las rocas básicas (gabros) y los esquistos de Bergondo en los cuales penetra unos 800 m. Las vertientes orientales tienen el aspecto de glacis inclinados con 2-3 °, yendo a pendientes más fuertes (10-18 °) algunas de las cuales se conectan de manera cóncava, sin knick. Progresivamente, la dirección inflexiona al E-W, al mismo tiempo que la ría se ensancha: 2 km. entre la ensenada de la Gándara y Perlio. Se agranda también en pequeñas ensenadas laterales, abiertas en los esquistos generalmente bastante truncados de entre 18-25 m de altitud: la península de Caranza y la parte de la ciudad de Ferrol al Norte, las Puntas del Ramo o del Seijo al Sur. Sin saber si han actuado ahí las rasas, Nonn (1966), indica que al disponer poco más que del

criterio de altitud junto al de planicie no puede justificar este hecho. Scheu (1913), menciona “terrazas” surcadas por estrechas torrenteras, cuyas desembocaduras también son anegadas sin introducirse más adelante. Parece dudoso que el mar, en un sector tan abrigado, haya podido formar, por abrasión, tales rellanos. Por otra parte, actualmente, la resaca no hace más que descarnar algunas de las bandas de esquistos alterados a lo largo de las diaclasas. El fenómeno es lo suficientemente lento para que la vegetación cubra, casi hasta el pie, los acantilados bajos, aunque empinados. Continuando el curso de la ría, se nota que el descenso de los relieves encuadra justo con las cotas de 20 a 40 metros en el medio de la península de Mugardos no se acompaña por un notable ensanchamiento. A través de la zona de contacto entre los esquistos y los granitos se abren profundas entradas. Al Norte, la ensenada de La Graña forma una ramificación profunda y sinuosa, de 2 km. de largo, y 1 km. de ancho. Al Sur, la ensenada del Baño tiene : 800 m de profundidad por 400 m de ancho.

Bruscamente, la ría se estrecha al atravesar los granitos intrusivos. Es la bocana, de 0,500 km. de ancho, sinuosa, que llega justo a la punta de San Cristóbal. A lo largo de estos tres kilómetros, las pendientes de relieves graníticos caen directamente en las aguas con una inclinación de 15-20 ° (vertientes convexas). Las olas y la acción erosiva de las mismas, han puesto al descubierto una cenefa inferior donde aparecen los sistemas de diaclasas explotados por el mar. Pasada la Punta de San Cristóbal, un entrante de la orilla Norte dota a la ría de una ensenada exterior formada entre ésta y la avanzada del Cabo Prioriño, bien protegido de los fuertes oleajes. La totalidad del contorno de este entrante está formado por granito, por lo que su formación no puede ser debida a la erosión marina, sino que, probablemente, está ligada con un accidente tectónico NE-SW. Una fractura engendra un surco de erosión a los ríos fluyentes en sentido opuesto del cuello, 100 m más bajo de las cimas encuadradas hacia el Confurco, esto ocasiona el talud detrás de la bahía de Doniños, y prosigue, según pone de manifiesto la hidrografía, hasta San Pedro de Marmacón. En total, esta fractura continúa sin interrupción durante 8 km. Esta dirección de fallas es la que ha jugado, sobre todo, el papel director de la costa al W de la Coruña, entre San Martín de Suevos y el puerto de San Pedro.

#### **I.2.5.1.2. Morfología del Seno de Villarrube.**

En la proximidad de la ría de Cedeira y de sus ríos tributarios, la partición se acentúa en relación con una marcada erosión regresiva. La parte mediana del río Ferrerías ofrece, aquí, todavía el aspecto de alvéolo; pero sus pendientes ya son más fuertes aunque el fondo así sea abocinado. El palier miocénico regresa, con su altitud habitual, hasta la bahía meridional de la ría y hasta Cerdido. Su borde está bastante festoneado por los cortes de ríos muy encajados que tienen en común su trazado rectilíneo, ya sea por los contactos litológicos (río Ferrerías inferior), o por las fracturas (la misma, describiendo de hecho una sinuosidad desmesurada, y probablemente también el río Cabo). Al Norte del Valle de Cerdido, un último interfluvio tiene una cima plana separada está última de la depresión donde se aloja el río das Mestas. Ésta todavía a 300 m de altitud. Se puede pues decir que, valles y alveólos, es una gran extensión (alrededor de 150 km<sup>2</sup>) en la que el nivel miocénico es reconocible; y donde no hay ninguna deformación notable.

Dominan los gneis ectinicos, las anfibolitas laminadas y los esquistos. La evolución de las vertientes está facilitada por una rápida alteración.

#### **I.2.5.2. Red hidrográfica.**

Al final del terciario, amplias zonas de Galicia eran llanuras de potentes sedimentos sobre las que corría, presuntamente, una red fluvial de escasa pendiente que lentamente se dirigía al mar, o concentraba sus aguas en grandes depresiones pantanosas de impreciso desagüe.

Importantes acontecimientos geológicos tuvieron lugar durante la Edad Terciaria en Galicia: Formación de los relieves actuales, formación de los suelos fértiles y de importantes yacimientos minerales, formación de las rías. Quizás éste último, que probablemente ha transcurrido durante el Terciario final, haya sido el más original y del que mayores consecuencias se han derivado, ya que coincidió con una subsidencia del

borde continental, produciéndose a la vez importantes movimientos epirogénicos verticales, que renovaron las estructuras hercinianas, actualizando en el relieve las antiguas direcciones estructurales. Sin embargo lo más importante de esos acontecimientos geológicos fue que la red fluvial quedó instalada en sus rasgos fundamentales. Regiones del interior se elevaron paulatinamente a gran altitud al compensar isostáticamente tal hundimiento. Otras quedaron más o menos a niveles intermedios.

El proceso fue lento, pero a consecuencia de él evolucionó la red fluvial iniciando ciclos erosivos de extraordinaria violencia. Los valles se ahondaron, los cauces se encajaron y en los parajes donde las fallas cuarteaban el terreno se produjeron saltos y raudales. En general, los ríos se precipitaban por lechos de gran pendiente. La red fluvial Cuaternaria ofrecía un aspecto muy distinto al del Terciario. A partir de ese momento los ríos desarrollaron una gran acción erosiva, encajándose en las antiguas antiplanicies en cauces profundos y estrechos, anómalos y, a veces, de proporciones colosales. Esa labor, en los cauces principales, ha cesado casi por completo en la actualidad; por lo que el ciclo iniciado antes o al principio del Cuaternario casi ha terminado. Actualmente los ríos discurren, en general, con poca pendiente, pero a diferencia de los terciarios, profundamente encajados.

El régimen hídrico dominante en la provincia de A Coruña es de tipo údico, existiendo una transición hacia el xérico que se acentúa en el carácter litoral o insular de la zona, los bajos espesores de suelo (< 30 cm), las texturas de tendencia arenosa y la escasez de materia orgánica.

Los ríos que desembocan en las dos rías objeto de este estudio son el Xubia y Belelle, en la ría de Ferrol, y el Ferrerías en el seno de Villarube, además de otros arroyos, como son: el da Sardiña, Santa Cecilia, del Tronco, Inxerto, da Barca, del Baño, Xunqueira, Cádavo y Magalofes, en la de Ferrol; pero la mayoría en unas zonas muy alejadas de las delimitadas para su estudio.

Estos ríos son de los considerados, desde el punto de vista de los ríos gallegos, como Atlánticos; son ríos cortos y de fuerte pendiente, por encontrarse el viso de la meseta más próximo al borde costero.

El régimen de los ríos aunque regular, presenta las lógicas variaciones estacionales. Así los que proceden de las sierras septentrionales (entre los que se encuentran los que desembocan en las zonas de estudio fijadas), recogen aguas de zonas de menor altitud que los que tienen su origen en las sierras orientales, y su caudal presenta variaciones debidas solamente al régimen pluviométrico; por lo tanto éste será máximo en invierno-otoño. La influencia climática continental les afecta a todos, y se expresa por la existencia de un caudal mínimo en verano.

#### *Río Xubia o Río Grande de Xubia.*

Cuenca: Está situada en el área septentrional de la provincia de La Coruña, y se extiende de E a W entre las tierras de Somozas y la Ría de Ferrol, regando los ayuntamientos de Somozas, Moeche, San Sadurniño, Narón y Neda. El río tiene 31 km. de curso y un índice de sinuosidad de 1,58, por lo que se puede considerar entre las categorías de “sinuoso” o “meandrizante”. Durante su recorrido salva un desnivel de unos 460 m, lo que representa una pendiente media de 1,48%, aunque al entrar en la Ría, ésta sea del 0,3 %. La profundidad media del suelo es de 91,9 cm y presenta una capacidad de almacenamiento de 149,7 mm.

Caracteres pluviométricos: Según los datos pluviométricos de los observatorios de Narón, Neda y Fene, se puede considerar que este río recibe una precipitación pluviométrica superior a unos 1.000 mm anuales.

Límites de las vertientes y extensión: Desde el fondo de la Ría de Ferrol, a la altura de la localidad de Xubia, arranca el límite de la cuenca del río Grande de Xubia, en dirección al Norte hasta llegar a la línea que separa los ayuntamientos de Narón y Valdoviño. Después, en la divisoria septentrional se dirige hacia al Este, pasando por el monte de los Nenos (366 m), por la Pena Branca (298 m), por el Calvelo (306 m) y por la Pena da Cabra (366 m), hasta llegar al Cadabal (381m).



A continuación, el límite de la cuenca cambia su trayectoria para dirigirse al SE, sirviendo ahora de interfluvio con la cuenca del río Mera y acogiendo el subsistema del río de las Ferrerías. Después de pasar por la Vilalbesa (583 m), el borde de la cuenca llega a la Pena dos Ladróns (620 m), donde se produce un nuevo cambio de la línea divisoria, en esta ocasión hacia el SW, que coincide con el comienzo del interfluvio de la cuenca del río Eume.

A partir del pico Naveira (523 m), el borde meridional de la cuenca del río Grande de Xubia pasa a adoptar una clara dirección E-W, siguiendo por la sierra del Forgoselo y señalando el interfluvio con la cuenca del río Belelle, que también desemboca en la ría de Ferrol (margen izquierda, ayuntamiento de Neda).

Desde las Penas Louseiras sigue el mismo interfluvio hacia el NW, hasta llegar nuevamente al fondo de la ría de Ferrol, encerrando así una extensión superficial de 182,39 km<sup>2</sup>, con un índice de alargamiento de 0,49.

Régimen: Según datos recogidos en la estación de aforo de San Sadurniño (Pérez Alberti, 1986), el caudal absoluto medio anual del río Grande de Xubia es de 3,497 m<sup>3</sup>/s, con un módulo específico de 31,82 L/s/km<sup>2</sup>, por lo que puede ser calificado de fuerte. Pero cuando llega a la Ría de Ferrol desagua 5,517 m<sup>3</sup>/s, que equivalen a un caudal relativo de 30,241 L/s/km<sup>2</sup>. La alta pluviometría invernal y la relativamente baja del verano, es lo que condiciona el régimen de éste río, y lo que hace que se le considere como de tipo pluvial atlántico u oceánico.

Nace y desarrolla su curso alto en la comarca de Las Somozas (cerca de Taforneiros a unos 460 m de altitud). El valle medio del Xubia es la vaguada de San Sadurniño; cruza también el valle de Lamas; en las proximidades de Machuconovo deja la dirección E-W para dirigirse onduladamente cara al N, bordeando los Montes de Cobos (Gradoi, 357m). Aguas abajo de San Sadurniño recibe por la derecha a un afluente (arroyo de Fontenova), que le entrega las aguas del Valle de Doso y Pedroso. Más abajo, y por la izquierda, recibe al río Castro que con su subafluente el Cando trae hasta el curso bajo del colector principal las aguas de la vertiente septentrional de la

sierra del Forgoselo. Aguas abajo de este encuentro sigue fluyendo el río Grande de Xubia entre el monte de Ancos (262 m) y la colina de Vilamonte, formando un amplio meandro antes de llegar a la Presa del Rey y, ya internado en el esteiro, se encuentra uniendo sus aguas con las de la marea ascendente en el puente de Xubia, (donde se va ensanchando el estuario); punto éste que resulta ser el comienzo del tramo terminal del estuario de Xubia en la ría.

*Río Neda o Beelle:* Nace en Cabana y Cernada, al Oeste de Goente y Vista Alegre, fluye al Norte de A Teixeira, recibe por la diestra aguas del Pico Ventoso, y por Xasen y Piñeiro llega hasta Santa María Cabalar. Recibe el arroyo de Fornelos y al de los Reixidiros, flanquea As Ribeiras, inflexionando al Norte forma el destacado meandro de San Marcos, fluye al Poniente de Viladonelle, y después al Occidente de O Roxal. Continúa su corto curso por Gandarela y La Mourela Baixa, pasa al Sur de Santa María de Atrio, y une sus aguas a las de la ría de Ferrol enfrente de la ensenada de O Couto, (de la margen opuesta de la ría), al Norte de San Martiño de Neda y a unos dos kilómetros al Mediodía de la desembocadura del río Grande de Xubia.

*Río Ferrerías o Río de las Forcadas:* Nace por la confluencia del Río do Porto, del río de la Bañoca y del arroyo de Bardaos. Forma el embalse del mismo nombre, junto con el río Donelle. El tramo del curso fluvial que sigue desde el embalse hasta su desembocadura en el Seno de Villarrube recibe el nombre de Río Ferrerías, por unirse al mar en el lugar conocido como Ferrerías de Covo.

#### **I.2.6. El clima.**

Galicia, climáticamente, por su latitud está incluida dentro de la Iberia húmeda pero, a pesar de su latitud y aún dentro del dominio oceánico, presenta ciertas marcadas variaciones climáticas anuales, que la diferencian de otras regiones cantábricas.

Las variaciones estacionales en la distribución de las presiones juegan un papel muy importante en la climatología de la zona. Esto se acentúa en las tierras del sur de la región, donde la componente de mediterraneización está presente, tanto en la costa, (suaves Rías Baixas), como en el interior (cuencas orensanas). En verano, el anticiclón de las Azores se extiende frecuentemente a lo largo del noroeste de España, predominando los vientos del noroeste que producen una precipitación mínima. Durante los meses de invierno, el efecto del anticiclón de las Azores es menos constante en estas costas debido a que se sitúa en una posición más al sur; las bajas presiones y los frentes Atlánticos producen vientos del suroeste que llevan consigo un aumento de la precipitación.

La precipitación puede ser tres veces mayor en invierno que en verano, como término medio, ocurre en más de 150 días al año, por lo que también produce una marcada variación a lo largo del año en la descarga fluvial de los ríos que desembocan en las rías.

En verano, debido al afloramiento de aguas frías Atlánticas frente a las costas gallegas, la temperatura raramente supera los 20 °C; siendo la temperatura máxima absoluta de esta región una de las más bajas de la Península Ibérica.

Las variaciones anuales en la temperatura media del agua superficial y del aire, muestran que hay pequeñas variaciones entre ambas, siendo las más significativas las que se producen durante los meses de verano. Debido a ello, en esa época del año se forman nieblas y brumas, favorecidas por la relativamente baja temperatura del agua del mar, por el afloramiento de aguas profundas, y a los vientos templados predominantes. Dentro de una cierta diversidad, que está relacionada con las diferencias en altitud, grado de continentalidad y presencia de microclimas, las características generales que presentan las condiciones climáticas de la provincia de A Coruña son bastante homogéneas.

La baja densidad de estaciones meteorológicas próximas a las zonas de estudio,

obliga a intentar predecir los valores de los parámetros climáticos principales en diferentes puntos (recogiendo la máxima variación topográfica y geográfica) mediante la aplicación de ecuaciones predictivas (Carballeira et al. 1983). Se utilizaron también los valores normales (1945-74) Carballeira et al (1983) de las estaciones próximas a la zona. Se eligieron las siguientes estaciones meteorológicas:

- A Capela (387 m altitud; coord: 43° 26' N- 8° 04' W).
- Estaca de Bares (80 m altitud; coord: 43° 47' N- 7° 41' W).
- Monteventoso (216 m altitud; coord: 43° 29' N- 8° 18' W).
- As Pontes (Central Térmica) (360 m altitud; coord: 43° 27' N- 7° 51' W).
- Fene (30m de altitud; 43° 28' N- 8° 09' W).
- Narón (35 m de altitud; 43° 32' N- 8° 10' W).

En las estaciones circundantes, los valores predichos, según la variación topográfica y geográfica son los que aparecen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Estaciones circundantes a la zona de estudio.

ESTACIONES CIRCUNDANTES	ALTITUD	Pa	P <sub>j</sub>	t <sub>m</sub>	t <sub>M</sub>
A Capela	387	1.915	66	8,9	18,7
Estaca de Bares	80	1.062	26	10,0	15,8
Monteventoso	216	970	26	10,8	15,7
As Pontes	360	1.684	35	6,9	16,4
Fene		1.388	31		
Narón	360	1.376	26		

Altitud = metros (m)

Pa = Precipitación total anual (mm)

P<sub>j</sub> = precipitación media mes de julio.

t<sub>m</sub> = temperatura media de las mínimas (°C).

t<sub>M</sub> = temperatura media de las máximas (°C)

La cantidad de lluvia caída anualmente, oscila entre 970 y 1.915 mm. Aumenta bruscamente desde la línea de costa hasta la de cumbres, donde se rebasan ampliamente los 1500 mm.

La precipitación se distribuye presentando un máximo a finales de otoño y durante los meses de invierno, con un porcentaje de contribución al total anual del 36 % al 40 %; en la primavera se origina un pico secundario que contribuye con un 25 %.

La depresión pluviométrica estival existente no se corresponde con la sequía, ya que ésta solo puede definirse en función de las necesidades hídricas del tapiz vegetal.

Debido a que en el mes de julio se superan los 40 mm, dicha sequía es poco probable. Se considera para la zona un régimen pluviométrico regular u oceánico, teniendo en cuenta el coeficiente pluviométrico relativo mensual de agosto.

La temperatura anual del aire varía entre 13 y 13,8 °C, oscilando su amplitud térmica entre 14,6 y 18 °C. La Tmc no supera los 23 °C en la zona de la costa, la tmf no baja de 4,7 °C en las zonas más altas. Estas características térmicas se verían igualmente reflejadas si se analizan los periodos libres de heladas medias, que están en general en los 365 días en las zonas más altas. El régimen termométrico es suave y regular.

En cuanto al régimen ombrotérmico, no se manifiesta ningún periodo de sequía según Gaussen (P 2T). El déficit hídrico estival no supera los 21 mm entre julio y agosto, según el balance hídrico de Thornwaite.

Los datos climáticos de las estaciones climatológicas escogidas por su proximidad a las áreas de estudio se muestran en las tablas 2, 3, 4, 5, 6 y 7, y se corresponden a lo expuesto en el trabajo que Carballeira et al., 1983, realizaron sobre la Bioclimatología de Galicia.

**Tabla 2.** Datos climáticos, estación de A Capela.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SET	OCT	NOV	DIC
P	263	221	211	131	112	70	66	92	106	169	248	227
ETP	17	26	51	76	103	114	128	108	61	41	19	17
t° C	8,1	9	10,9	12,9	14,5	16,8	19,1	19,6	17,8	15,4	12,3	9,3
D.H.	363	321	311	231	212	170	122	92	106	215	348	327
P-ETP	246	196	161	54	8					73	229	211
Def. P							6	16				

**Tabla 3.** Datos climáticos, estación de Estaca de Bares.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SET	OCT	NOV	DIC
P	130	103	122	68	87	57	26	54	62	97	108	149
ETP	18	25	50	72	97	107	118	102	58	41	19	18
t° C	9,2	8,7	10,4	11,2	12,5	14,9	16,2	17,5	16,3	15,5	11,7	10,7
D.H.	230	203	222	168	182	142	61	54	62	101	167	249
P-ETP	113	78	73								49	131
Def. P							57	48				

**Tabla 4.** Datos climáticos, estación de Monteverso.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SET	OCT	NOV	DIC
P	115	93	113	62	78	61	26	45	74	86	102	115
ETP	23	30	55	75	105	113	126	108	57	43	23	23
t° C	9,3	8,8	10,7	11,4	13,3	16	17,8	18,1	17,1	15,2	11,7	9,8
D.H.	215	193	213	162	165	121	34	45	74	103	162	215
P-ETP	92	63	58								39	92
Def. P							92	63				

**Tabla 5.** Datos climáticos, estación de As Pontes

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SET	OCT	NOV	DIC
P	222	194	161	120	112	75	35	63	102	146	198	255
ETP	16	23	47	69	97	108	122	101	58	39	17	15
t° C	6,6	6,8	9	9,9	12,5	15,1	17,2	17,3	16,2	13,3	9,4	7,1
D.H.	322	294	261	220	212	175	102	63	102	191	298	355
P-ETP	206	171	114	51	15					152	181	240
Def. P							20	38				

**Tabla 6.** Datos climáticos, estación de Fene.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SET	OCT	NOV	DIC
P	178	141	142	97	91	58	31	63	88	129	175	195
ETP	22	30	55	76	106	111	127	109	57	42	23	23
t° C	8,8	9,0	10,5	11,7	13,6	15,6	18,1	18,3	17,0	14,3	11,2	9,9
D.H.	278	241	242	197	191	143	63	63	88	161	275	295
P-ETP	156	110	87	22						19	152	171
Def. P							64	46				

**Tabla 7.** Datos climáticos, estación de Narón.

	ENE	FEB	MAR	ABR	MAY	JUN	JUL	AGO	SET	OCT	NOV	DIC
P	136	165	150	104	99	61	26	65	58	128	215	167
ETP	22	30	55	75	105	111	127	109	57	42	23	23
t° C	8,8	9,0	10,4	11,6	13,5	15,6	18,1	18,3	17,0	14,3	11,1	9,9
D.H.	238	265	250	204	199	155	69	65	58	130	303	267
P-ETP	116	135	95	29							180	144
Def. P							58	44				

En donde:

P= Precipitación (mm)

ETP= Evapotranspiración potencial (mm).

t°C= temperatura media (°C)

D.H= Disponibilidad hídrica (mm).

P-ETP= Exceso de precipitación (mm).

Def. P= Déficit de precipitación (mm).

Las estaciones de A Capela, Monteventoso, Fene y Narón poseen una ETP superior a los 100 mm durante los meses de mayo a agosto, constituyendo el 60 y 58 %, respectivamente, del total anual. En Estaca de Bares y As Pontes superan los 100 mm durante el periodo de junio y agosto, siguiendo el porcentaje respecto al anual, en estos casos el 45 % y 46%, respectivamente.

La ETR se ha considerado el 75% de la ETP (Díaz Fierros, 1971) y teniendo en cuenta esto la infiltración (P-ETP), es el doble que la ETR en A Capela y As Pontes, se igualan en Estaca de Bares, y en Monteventoso es inferior en 233 mm.

El déficit de precipitación se produce en aquellos meses donde el valor de la ETP es mayor que el de P.

Los resultados anteriores han sido obtenidos siguiendo la metodología convencional que considera una reserva media de 100 mm para todos los suelos. Sin embargo, las observaciones y datos obtenidos en los suelos de Galicia en anteriores estudios hacen desaconsejar esta generalización, por cuanto la reserva de humedad del suelo puede ser muy inferior o superior a 100 mm según parámetros tales como diferencias de texturas o espesor de suelo. Salter (1967) establece, en términos de mm/cm, la reserva para diferentes tipos de texturas. Según esto los suelos sobre gneis y granulita son los que presentan una reserva superior, seguidos de los desarrollados sobre anfíbolitas y esquistos.



La siguiente tabla permite estimar la reserva de agua (mm) para cada suelo en virtud de posibles espesores distintos.

**Tabla 8.** Reserva de agua del suelo (mm).

ESPESOR (cm)	Material de partida		
	Gneis y Granulita	Anfibolita	Esquistos
25	44,75	41,75	40,50
50	89,50	83,50	81,00
100	179,00	167,00	162,00

Con respecto a las zonas de costa próximas a la estación de Estaca de Bares presentan déficit de humedad los suelos con espesores inferiores a los 50 cm, mientras que en las zonas próximas a la estación de Monteventoso esta limitación esta presente en suelos de 100 cm de espesor, sin haber diferencias entre los materiales.

El suelo, según el método de Thomas et al. (1980), tiene un régimen térmico. Es Mésico en A Capela, Monteventoso y As Pontes; siendo isomésico en Estaca de Bares. El régimen hídrico según la Soil Taxonomy 1975, presenta a su vez:

- \* Suelos bien drenados      régimen údico
- \* Suelos hidromorfos      régimen ácuico

En cuanto a las zonas concretas de estudio se puede resumir:

*Narón:* Presenta una temperatura media de 13,1 °C y una oscilación térmica anual de 9,5 1C. El mes más frío es enero con 8,8 °C, y el más cálido es agosto, con 18,3 °C. La precipitación se eleva a 1.376 mm. Su clima es, por lo tanto, suave y húmedo.

*Neda:* Temperatura media del orden de 13 °C, pero la disposición del relieve hace que la precipitación anual sea de 1.400 mm, más abundante que la registrada en otras zonas de la Ría de Ferrol. Su clima es pues oceánico.

*Valdoviño:* Temperatura media anual ligeramente superior a 13 °C, un mínimo en enero (9,3 °C) y un máximo en agosto (18,1 °C). El régimen pluviométrico se caracteriza por una precipitación moderada, 970 mm, con máximas en los meses invernales. Su clima es pues de tipo oceánico, suave y húmedo.

#### **1.2.6.1. El clima en la Ría de Ferrol:**

Consideraremos el clima que presenta cada uno de los municipios incluidos en la ría de Ferrol.

*Municipio de Ferrol:* Desde el punto de vista climático, Ferrol participa de todas aquellas características comunes al resto del conjunto litoral del golfo Ártabro. Es decir, una precipitación de tipo medio, (900 mm anuales), como consecuencia de la posición de abrigo topográfico y el consiguiente efecto de sombra pluviométrica. Sin embargo estas lluvias se distribuyen en un elevado número de días a lo largo del año, dando lugar a un porcentaje elevado de días cubiertos. Las precipitaciones se concentran en otoño e invierno. En verano, las condiciones anticiclónicas dominantes dan lugar a un tiempo seco y soleado, aunque fresco, como consecuencia de las frecuentes situaciones del Nordeste.

Igualmente son muy corrientes en verano las nieblas costeras, por el efecto que tiene la corriente fría litoral, que es la causante de las bajas temperaturas de las aguas. En invierno es precisamente la presencia marítima la que da lugar a un clima de temperaturas suaves. Por tanto, débil oscilación térmica y suaves temperaturas medias que permiten algunos cultivos termófilos.

*Municipio de Narón:* Presenta una temperatura media de 13,1 °C y una oscilación térmica anual de 9,5 °C. El mes más frío es enero con 8,8 °C, y el más cálido es agosto, con 18,3 °C. La precipitación se eleva a 1.376 mm. Su clima es, por lo tanto, suave y húmedo.

*Municipio de Neda:* Temperatura media del orden de 13 °C, pero la disposición del relieve hace que la precipitación anual sea de 1.400 mm, más abundante que la registrada en otras zonas de la Ría de Ferrol. Su clima es pues oceánico.

*Municipio de Fene:* Presenta temperaturas suaves, media de 13,2 °C, oscilando entre los 8,8 °C de enero y los 18,3 °C de agosto; al igual que el resto de los municipios más orientales de la Ría de Ferrol, se detecta un aumento de las precipitaciones, presentando un total anual de 1.388 mm. Su clima es el característico del golfo Ártabro.

*Municipio de Mugardos:* Presenta una extraordinaria suavidad térmica y moderada abundancia de precipitaciones, próximas a los 1.000 mm anuales. Su clima es por lo tanto, el característico de un municipio costero del golfo Ártabro.

#### **1.2.6.2. El clima en la Ría o seno de Villarrube.**

Presenta un clima de tipo oceánico, suave y húmedo, con una temperatura media anual ligeramente superior a 13 °C, un mínimo en enero de 9,3 °C, y un máximo en agosto de 18,1 °C. En cuanto a las lluvias, se caracteriza por una precipitación moderada, 970 mm, con máximas en los meses invernales.

#### **1.2.7. Suelos.**

Sólo a los suelos más jóvenes les ha influido únicamente el clima actual. Los restantes han sufrido las variaciones de las condiciones climáticas del Cuaternario y algunos pueden tener influencias de los paleoclimas del Terciario. Muchos suelos presentan evidencias de policiclismo, siendo el último período frío, el Würm, el que parece haber tenido una mayor importancia debido a la presencia de condiciones de menor temperatura (incluso periglaciares), que promovieron la disminución de la

cobertura vegetal y, por tanto, incrementaron los procesos erosivos. Fases frías o cálidas y secas, que también han existido a lo largo del Cuaternario, serían los principales responsables de la existencia de los denominados periodos de resistaxia o de morfogénesis en los que los procesos de erosión de suelos son más intensos que los de formación de los mismos, quedando éstos totalmente destruidos y en el estadio cero de su evolución o perdiendo un espesor más o menos grande de sus horizontes superficiales.

La alternancia entre condiciones climáticas de biotaxia y resistaxia explicaría tanto el fuerte rejuvenecimiento de los suelos de muchas zonas, como la existencia de mantos de alteración y perfiles policíclicos que, sin duda, han generado sus propiedades bajo condiciones climáticas diferentes de las actuales.

La edafogénesis, en la actualidad, presenta la misma tendencia que en el Terciario o en el Cuaternario antiguo, según se desprende de los estudios realizados sobre los procesos de alteración y neoformación mineral, (Macías et al., 1982 y 1990).

La combinación de un clima lluvioso con el roquedo paleozoico dio lugar a la formación de suelos ácidos y poco desarrollados, y en general de limitado aprovechamiento.

A la vez, la aridez edáfica señalada acentúa la acidificación, de modo que puede afirmarse que predominan los suelos pobres; mientras, las áreas fértiles constituyen enclaves bien individualizados, que coinciden con el fondo de los valles y depresiones o con las tierras litorales.

Los principales tipos de materiales originales de las zonas de estudio de este trabajo de tesis son los que se muestran en el mapa de la figura 8. (Calvo de Anta, R., Macías, F., Riveiro, A., 1992).



**Figura 8.** Principales suelos de las áreas de estudio. (Calvo de Anta, R., Macias, F., Riveiro, A., 1992).

Del estudio de dicho mapa se desprende que los suelos de las zonas o áreas fijadas como objeto de estudio de esta tesis, son fundamentalmente: fluvisoles, arenosoles, histosoles y antrososoles.

**1.2.7.1. El suelo en la zona de costa de la Ría de Ferrol:** están sobre material granítico: rocas básicas, esquistos de Ordenes y gneíses básicos. Hay dos clases de suelos:

\* Fluvisol: Horizonte A (0-20 cm), arena fina, de color gris oscuro (10YR 4/1). Moldeable. Condiciones de reducción alternantes. Atravesado por canales de lombrices de 1 a 4 mm de  $\phi$ , en su mayoría de trazado vertical, orladas de hidróxido de hierro

gelatinoso de color pardo rojizo. Olor fuerte a ácido sulfhídrico. Permeable, casi siempre anegado. Conchas.

Horizonte C (+ 20 cm), arena blanca bien calibrada, con alguna capa interpuesta de materia orgánica mezclada con arena.

\* Arenosol: Horizonte A (0-15 cm), arcilloso, de color pardo rojizo claro (2,5 YR 6/4), medianamente orgánico, compacto, plástico, raíces, en los canales de raíces orlas herrumbrosas de hierro oxidado más bien gelatinosas, sin concreciones.

Horizonte B (+5 cm), arena fina bien calibrada, canales de raíces llenos del material del horizonte superior y varias de ellas orladas de color ocre rojizo (7,5 YR 6/6), casi siempre húmedo, defendido del arrastre por el horizonte anterior cortado por las mareas, avanzando en forma de visera A sobre G, condiciones de reducción por las mareas, libre de concreciones.

El marco del estuario es de anfíbolitas.

**I.2.7.2. El suelo en la zona de costa del seno de Villarrube:** está sobre material sedimentario. Tal como se ha mencionado anteriormente, hay tres clases de suelos: Arenosol, histosol y fluvisol. Su descripción es la siguiente:

* Arenosol: Altitud	nivel del mar
Topografía	estuario del río Ferrerías.
Pendiente	nula
Roca madre	marco anfíbolitas
Condiciones del agua	inundado por las mareas
Vegetación	juncos y gramíneas

* Fluvisol: Altitud	nivel del mar
Topografía	estuario del río Ferrerías
Pendiente	nula
Roca madre	marco del estuario de anfíbolitas y de suelos de lehm.
Condiciones del agua	inundado casi permanentemente por las mareas

### **I.2.8. Sedimentos.**

Los materiales sedimentarios Cuaternarios originan suelos con una gran diferencia de propiedades. Los más recientes son los depósitos fluviales de los valles de sedimentación actual, especialmente importantes en las marismas y lagoon costeros, y los depósitos eólicos.

Los depósitos transportados por el viento se localizan en diferentes zonas costeras en las que existen materiales arenosos que pueden ser movilizados cortas distancias hacia el interior. Zonas con una cierta extensión se encuentran en la ría de Cedeira en los arenales del seno de Villarrube, Valdoviño, Doniños, Costa de la Muerte, Carnota, Corrubedo. Se trata de arenas finas, bien calibradas y redondeadas, constituidas por cuarzo al que pueden acompañar otros minerales resistentes (citrón, monacitas, rutilo,...), fragmentos de carbonato cálcico biogénico y concreciones de óxidos de hierro y/o manganeso.

El proceso de formación del suelo está fuertemente impedido por la escasa alterabilidad de estos minerales y la baja capacidad de retención de agua que les comunica una fuerte tendencia xerofítica. A la vez, la falta de formas asimilables y la ausencia de coloides impiden la que se establezca una cobertura vegetal fija, con lo que su evolución se dificulta, ya que si consiguiese dicha cobertura, se aceleraría la edafización del suelo al acelerar la incorporación de materia orgánica al mismo.

Si en las arenas hay algunos minerales alterables puede producirse una ligera alteración, con formación de arcilla (Arenosoles cámbicos) que rápidamente sería movilizada en profundidad, formando diferentes frentes con pequeñas acumulaciones iluviales de arcilla.

La sedimentación actual se produce fundamentalmente en las zonas de estuario, aprovechando el cambio de condiciones físico-químicas provocado por la confluencia de las aguas dulces y saladas y la brusca disminución de la energía fluvial a la entrada de las rías. Estos procesos de sedimentación coinciden con otros provocados por la

propia dinámica marina, como son la formación de barras litorales, muchas veces perpendiculares a la salida de los ríos, que tienden a crear lagunas costeras de gran importancia ecológica. El resultado es que existen importantes zonas de sedimentación actual con suelos en un estadio cero de evolución, bajo unas condiciones de salinidad y potencial redox muy diferentes a las existentes en los medios continentales.

En las zonas de estudio, los sedimentos son finos, de textura muy variable, desde arenosos a limosos o limoarcillosos, con colonización vegetal, propiedades y condiciones fisico-químicas regidas por su posición dentro del sistema. Los de menor evolución son aquellos sedimentos que únicamente quedan al descubierto en la bajamar (Guitián Ojea, 1974). Carecen de vegetación o esta está formada por algunas algas arrastradas por las mareas y, en determinadas situaciones, fanerógamas marinas como las Zoosteras. Las condiciones dinámicas (naturales o inducidas) determinan si se trata de una zona de sedimentación de arenas, con escasa materia orgánica, en cuyo caso existe un ambiente oxidante ( $E_h > 200-300$  mV) que favorece el desarrollo de cultivos de moluscos o bien sedimentos finos, con materia orgánica y ambiente cada vez más reductor ( $E_h$  de 200 -300 mV; Graña y Macías, 1984), en los que se desarrollan comunidades mixtas.

Los sedimentos son el lugar donde se transforma la materia orgánica y donde se acumulan las trazas de elementos metálicos. El estudio geoquímico de un sedimento es esencial para el estudio de la polución, permitiendo localizar con precisión las fuentes de contaminación y debido a su capacidad de retención de elementos polucionantes esta localización es más segura que la basada sobre análisis de aguas. (Rapin y Fermex., 1981).

En el caso de la ría de Ferrol, la sedimentación depende directamente de su ventilación por las olas. En la rada externa, los fondos son arenosos o pedregosos y los materiales tienen un origen local. En la bocana, limpiada por las corrientes de las mareas, las cuales pueden alcanzar hasta los 3 nudos, los depósitos son por supuesto groseros, hasta en las ensenadas, por que las corrientes de flujo y reflujo los llevan a veces hacia las diferentes curvas de las bahías. En el entrante de Lousada y en la ensenada del Baño los fondos son cenagosos. En este último lugar, donde el reflujo



realiza una mezcla bastante fuerte entre la arena y el cieno procedente del interior de la ría; en ese punto, por tanto, predomina una sedimentación cenagosa. Delante mismo del puerto de Ferrol, los fondos son más pedregosos. La colmatación progresa a gran velocidad por los depósitos acumulados detrás de los puentes y espigones de las Pías y del ferrocarril. Esto hace que los fondos de la ría, desde la desembocadura del río hasta el puerto de Ferrol, son poco profundos, inferiores a 10 m.

En cuanto al Seno de Villarrube, los sedimentos cenagosos existen en la parte del ala occidental, invadido por otra parte por la arena arrastrada por el viento de los campos de dunas. El encenegamiento queda al estado slikke, a menudo colonizado por algas verdes, y de vida limitada. Las acumulaciones arenosas tienen una gran finura de grano, de dimensión inferior a 0,5 mm, lo que puede ser debido al contexto litológico de este lugar: gneiss finos y anfibolitas enmarcan la playa. Los sedimentos de 0,2 a 0,5 mm son los más móviles, y el mar puede haber aportado cierta cantidad en sus derivas; al menos el 20 % de la masa sería como conchas (de alto contenido en carbonato cálcico).

### **I.2.9. Aguas fluviales y marinas de las marismas.**

Torre Enciso (1958) hace una clasificación tectónica de las rías, (véase Figura 1), que coincide plenamente con la clasificación hidrográfica que se podría hacer de ellas, teniendo en cuenta que su comportamiento hidrográfico depende no sólo del caudal de agua dulce que el río le aporta y de la amplitud de la marea, sino también, y de un modo especial, de sus dimensiones, de su proporción de su forma.

Los estuarios o rías en general pueden tener un comportamiento hidrográfico diferente unos de los otros. Cameron y Pritchard (1963) y Bowden (1975) hacen una descripción de los diversos estuarios y los clasifican en grupos desde el punto de vista dinámico. Esta clasificación no es muy rígida, puesto que se encuentra una escala continua con tipos intermedios.

Las rías gallegas pertenecen al estuario de tipo B, aunque pueden presentar ligeras variaciones entre ellas. La amplitud de marea es sensiblemente igual en todas ellas, pero el caudal del río que en ellas desemboca y sus dimensiones son diferentes. Así, una ría con poca profundidad relativa o con un río de bajo caudal tendrá una ligera tendencia a ser de tipo C; por el contrario con menor anchura tenderá a ser de tipo A. También para una misma ría hay variaciones estacionales debido a la variación del caudal del río y también variaciones quincenales por la variación de la amplitud de la marea. En marea muerta se desplaza ligeramente al tipo A. Aun teniendo en cuenta estas pequeñas matizaciones, hay siempre en todas las rías una entrada de agua salada por el fondo que va disminuyendo su salinidad a medida que se acerca a la cabecera y una salida de agua superficial que va aumentando su salinidad hacia la salida o boca de la ría.

Las descripciones generales de las rías no son sólo sobre la circulación del agua en ellas, sino también sobre la llegada de sales nutrientes a ellas (Fraga y Margaleff, 1979; Prego, 1990).

El agua de las rías es una mezcla de agua marina costera subsuperficial y agua dulce que aporta el río. Por lo tanto, sus propiedades dependen de las características de cada una de ellas y de su proporción en la mezcla.

Se puede decir que aproximadamente el agua de la ría está formada por un 98 % de agua oceánica. Por lo tanto las características que presenta dependen en mayor medida de las características que presente el agua del mar.

El agua del mar es una disolución de sales, con un 78% de sales totales, en la que predomina la sal común. La salinidad del agua de mar (peso total de sales disueltas) puede ser Absoluta ( $S_A$ ) y Práctica ( $S$ ), definida ésta última en función de la conductividad eléctrica. No coinciden exactamente una con otra, ( $S_A = 1,0049 \cdot S$ ). En oceanografía se usa siempre la salinidad práctica, (UNESCO, 1979).

Los principales iones que suelen encontrarse en ella son:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{B(OH)}_3$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ . Estos iones, conocidos como “iones conservativos”, presentan una concentración relativa frente a la salinidad que es

prácticamente constante en toda el agua oceánica. Los iones que se encuentran en menor proporción en el agua de mar (minoritarios), presentan un comportamiento completamente distinto al de los iones conservativos, ya que, aún dentro de las bajas concentraciones detectadas para ellos en el agua de mar, tienen variaciones muy grandes. Dentro de estos iones reciben el nombre de sales nutrientes los iones:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ,  $\text{Si(OH)}_4$ . La concentración de sales nutrientes en el interior de las rías depende del tipo de agua costera que se encuentre en ese momento frente a la ría.

El agua oceánica frente a las costas de Galicia está formada por Agua Central Nort-Atlántica (ACNA) de características de salinidad y temperatura bien definidas. Ésta forma una capa de agua situada en un intervalo de profundidad que abarca desde 100 m hasta 600 m; su límite superior es variable, siendo más superficial en la costa oeste y más profundo en la norte. Por encima de esta capa se encuentra agua superficial de características muy variables dependiendo de las condiciones meteorológicas. En el invierno, en el mes de febrero, a causa del intenso frío, se produce una mezcla vertical del agua superficial con la del ACNA, dando una agua homogénea de características definidas que dependen de la profundidad de la mezcla. En la costa oeste la mezcla tiene una profundidad de 60 m, mientras que en la costa norte llega hasta 300 m. Esto da lugar a aguas de diferentes características; es por ello que las aguas de las rías altas y las de las rías bajas presentan características distintas en todas las estaciones del año.

El agua de río forma una pequeña parte del conjunto del agua de la ría, es por eso que los únicos iones que ésta agua aportara, de modo importante, al agua de la ría serán aquellos que se encuentren en pequeña concentración en el agua de mar, (sales nutrientes). La concentración de estos iones varía mucho de unos ríos a otros, sobre todo en los de menor caudal, y teniendo en cuenta además a los que presentan una fuerte variación estacional.

Dentro de los nutrientes, el que mayor influencia tiene es el silicato. En la ría la concentración de nutrientes aumenta hacia el fondo de la misma; pero en invierno, cuando se produce un aporte importante de agua del río, esta distribución se invierte y presenta una concentración máxima de nutrientes en la superficie. El primero en acusar

este cambio es el silicato, y ya se acusa con salinidades inferiores a 33,4 , si este cambio es producido por el río o por la lluvia.

#### *La circulación del agua en las Rías:*

La ola de marea del agua costera produce en el interior de las rías una corriente de marea con entrada durante el flujo hasta la pleamar y una salida durante el reflujo hasta la bajamar. El tiempo transcurrido entre dos pleamares y bajamares diarias, es el de un ciclo lunar con período de 12h 25m. Por consiguiente, una marea se retrasa 50 minutos diarios. La velocidad de la marea depende, entre otras cosas, de la amplitud de la marea, que es la altura en pleamar menos la altura en bajamar. Esta es variable, oscilando entre 4,0 m en marea viva y 0,6 m en marea muerta. Estos valores extremos se producen en los equinoccios de primavera y otoño. Las mareas vivas se producen entre uno o dos días después de los novilunios y plenilunios y las mareas muertas un día después del cuarto creciente y menguante.

A partir de la amplitud de la marea se puede calcular, aproximadamente, la velocidad de la corriente de la marea, y relacionar ésta con las concentraciones de nutrientes en las aguas de las rías. (Gómez Gallego, 1971; Otto, 1975).

$$V = S \cdot A / (T \cdot D)$$

donde: V = velocidad media de la corriente

S = área de la ría comprendida entre la sección D y el interior de la misma

A = amplitud de la marea

T = 6,21 horas: tiempo medio entre la pleamar y la bajamar, o viceversa.

D = área de una sección transversal de la ría.

El factor (S.A) recibe el nombre de prisma de marea.

González et al (1983), encontraron que durante el flujo se produce un aumento de sales nutrientes, debido al transporte horizontal del agua exterior y también a la elevación del agua inferior; por el contrario los valores descienden durante el reflujo.

La marea en sí no produce un transporte neto de masa, pero si una mezcla parcial al transportar agua salada hacia la superficie y agua dulce hacia el fondo, dando lugar a una circulación estuárica.

El viento también puede influir en la calidad del agua de las rías. Debido a la orografía de las rías, los vientos soplan, preferentemente siguiendo su eje, en un sentido o en otro, sumándose u oponiéndose a la corriente de la marea; con vientos moderados el arrastre de agua superficial predomina sobre la influencia de la marea, cuando ambos van en sentidos opuestos.

Aunque la dirección de una corriente de agua superficial es desviada hacia la derecha con ángulo de  $45^\circ$  por el efecto de Coriolis, para una masa de agua de profundidad infinita, en el interior de las rías esto aparece modificado por las limitaciones de la línea de costa. Por ello se pueden presentar caso y ocasiones en las que se acumula agua en las rías por efecto de ciertos vientos dominantes en algunos momentos (Pascual, 1987).

Otro tipo de influencia se debe a ocasiones de vientos muy fuertes y persistentes; en esas condiciones el viento puede transportar gotas de agua desde los ríos o zonas de agua dulce a las rías próximas, aumentando, por ejemplo, el contenido de silicatos del agua superficial (Mouriño y Fraga, 1982).

En las rías, además de la circulación del agua por la acción de las mareas, existe una circulación estuárica permanente debida al agua dulce que penetra por la cabecera de la ría, procedente del río, y que por su menor densidad fluye por la superficie mezclándose con el agua salada a medida que avanza hacia la entrada de la ría. Por lo tanto hay un transporte superficial no sólo de agua dulce sino también de agua salada u oceánica que viene a compensarse con la entrada de agua oceánica por el fondo de la ría, y que se va mezclando verticalmente con el agua superficial que sale. Un calculo elemental de estas corrientes se puede hacer por el método conocido como “cajas”, que se puede aplicar a toda la ría o considerar a ésta dividida en dos secciones transversales, (Otto, 1975; González et al, 1979, 1980, 1981).

Como la circulación estuárica introduce el agua costera por el fondo de la ría, ésta se eleva a medida que avanza hacia el interior de la ría y repone las sales nutrientes que se agotaron en la superficie del agua debido a la fotosíntesis. El proceso de mezcla vertical también ayuda a la reposición. Por lo tanto, el aporte de nutrientes depende de la concentración de éste en el agua que entra por el fondo (agua oceánica). Pero esta agua no siempre es la misma, sino que cambia constantemente debido al fenómeno conocido como afloramiento costero.

Cuando el viento sopla paralelo a la costa, quedando ésta a la izquierda, se produce un desplazamiento del agua superficial costera al mar abierto. Como después, esta agua tiene que ser sustituida por agua profunda, produciéndose una elevación a lo largo de la costa conocida como afloramiento. El caudal de "afloramiento" ( $Q = \text{m}^3/\text{s}$  de agua costera que se desplaza perpendicularmente a la línea de costa por km. de costa) es función de cuadrado de la componente de velocidad del viento ( $W = \text{m/s}$ ) paralela a la costa, y medida a 10 m sobre el nivel del mar.

$$Q = 16,5 \cdot W^2$$

El signo de  $W^2$  es (+) si la costa queda a la izquierda del sentido del viento, y (-) si queda en sentido contrario.

Se llama Índice de Afloramiento al valor de  $Q$  en:  $\text{m}^3/\text{s} \cdot \text{km}$ . de costa. Cuando este índice presenta valores positivos indica que en la ría se produce un afloramiento en la corriente estuárica; si por el contrario ese índice presenta valores negativos, la circulación estuárica se está hundiendo, o lo que es lo mismo se está produciendo un bloqueo parcial de la misma. (Lavin et al, 1991).

La calidad de las aguas de las rías también está influenciada por las variaciones estacionales, esto se nota de modo preferente en la temperatura, salinidad y nutrientes que presentan estas aguas en las diferentes estaciones climáticas.

La variación de temperatura que presenta un agua superficial, como es lógico, será función de la energía solar recibida la cual a su vez es función de las horas de sol,

o lo que es lo mismo de la estación climática. Sin embargo el agua que entra por el fondo (agua oceánica) está fuertemente influenciada por el afloramiento. Este último en líneas generales, también tiene una variación estacional, siendo positivo en verano y negativo en invierno, pero con fuertes variaciones que lo hacen pasar de positivo a negativo, y viceversa, en pocos días, con la repercusión inmediata del agua del fondo. Los descensos de la temperatura del agua del fondo de la ría se deben a la mayor o menor intensidad de afloramiento de agua oceánica, lo cual también repercute en la disminución de la temperatura del agua superficial.

En general se puede considerar que en invierno la temperatura del agua de la ría es baja, y tanto más baja cuanto más al interior de la misma, incluso se puede producir una inversión térmica por el efecto del enfriamiento superficial. A finales de febrero se suele dar la temperatura mínima de la columna de agua (0m, 20m de profundidad). En primavera la temperatura de la columna de agua va aumentando, y ya dependiendo del índice de afloramiento entrará más o menos agua fría por el fondo de la ría, mientras que, como la estación climática avanza, ira aumentando la temperatura superficial del agua; por eso el gradiente de temperaturas (superficial-fondo) se va haciendo mayor, aunque por otra parte lo que ocurre es que el agua fría que entra por el fondo impide que el calor solar transmitido por el agua superficial recaliente excesivamente las aguas inferiores durante el verano. En el otoño si cesa el afloramiento se produce entrada de agua subsuperficial costera cálida en la ría, aumentando la temperatura del fondo hasta igualarla a la de la superficie, y ya en noviembre (invierno) comienza el enfriamiento de toda la masa de agua. Todo este proceso general tiene una variación interanual bastante grande, pudiendo adelantarse algunas fases y retrasarse otras.

La variación estacional de la salinidad es diferente de la que presenta la temperatura. La salinidad va a variar con la cantidad de lluvia recibida (efecto de dilución). La lluvia caída directamente sobre la ría produce un gradiente de salinidad en la capa más superficial que puede llegar a ser muy grande cuando las lluvias son muy intensas, pero cuantitativamente es poco importante porque afecta sólo a una capa de espesor muy reducido. La cantidad de agua dulce que llega por el río es la que realmente modifica la salinidad. La parte más afectada es una ancha capa superior que

se mueve hacia la boca de la ría por la corriente residual. En nivel de velocidad residual cero hay un gradiente de salinidad, pero poco marcado, sobre todo en el verano, y la capa inferior es bastante uniforme verticalmente. En las rías bajas el agua que penetra por el fondo de las rías tiene una salinidad bastante constante durante todo el año (35,5-35,8), con valores que aumentan lentamente desde la primavera al otoño (Álvarez-Salgado, 1993; Álvarez-Salgado et al, 1993). En las Rías Altas las variaciones son menores.

Son las aguas de los ríos las que presentan la mayor concentración de nutrientes, silicatos y nitratos. En invierno, al llegar mayor cantidad de agua del río a la ría, se produce una alta concentración de nutrientes en el agua superficial, que va disminuyendo a medida que avanzamos hacia la entrada de la ría. A comienzos de la primavera, al aumentar las horas de sol, aumenta la actividad de la fotosíntesis, y además suele decrecer el aporte de agua del río, por lo que se origina una notable disminución de sales nutrientes en la capa superficial. El agua de mar que está entrando en la ría por la parte inferior de la misma, es pobre en nutrientes, ya que es un agua costera. Por todo ello, y durante un período de tiempo corto, toda la columna de agua será baja en nutrientes, pero casi al mismo tiempo comienza el afloramiento, que aunque no es de modo permanente sino intermitente, dura hasta finales de verano, consiguiendo así mantener durante este período de tiempo una concentración más o menos alta de nutrientes en la capa inferior de las rías.

El fitoplanctón contenido en el agua superficial de la ría, a medida que esta avanza hacia la entrada, va realizando la fotosíntesis y multiplicándose. Cuando el agua sale de la ría, va totalmente desprovista de nutrientes y el fitoplanctón que no ha sido utilizado por otros organismos muere y se sedimenta, remineralizándose en el fondo por la acción bacteriana con la correspondiente regeneración de nutrientes. El agua, rica en nutrientes, que penetra por el fondo se enriquece aún más con estos nutrientes regenerados para repetir un nuevo ciclo, aumentando así su concentración sucesivamente. Es por todo eso que al final del verano en las rías se encuentra la máxima concentración de biomasa potencial (biomasa + nutrientes).



Al llegar el otoño el afloramiento remite, el nivel superior del ACNA (Agua Central Nor-Atlántica) desciende y el agua que penetra en la ría es un agua cálida de una concentración muy baja en nutrientes y se produce un lavado de toda la ría para volver a comenzar otro ciclo anual.

Las variaciones de nutrientes indicadas afectan a todos ellos, y guardan una relación fija entre ellos, denominada Relación de Redfield (Redfield, 1963), y que es la siguiente:  $\Delta P: \Delta N: \Delta C: -\Delta O_2 = 1:16:106:138$ . En nuestras rías esta relación se ajusta más a la siguiente relación:  $\Delta P: \Delta Si: \Delta N: \Delta C: -\Delta O_2 = 1:5:13:83:117$ . La diferencia entre las dos relaciones se debe a una mayor proporción del fósforo en las rías, probablemente debido a las bacterias asociadas a una mayor cantidad de materia detrítica.

#### **I.2.10. Vegetación y usos del suelo.**

Algunos de los tipos de vegetación más característicos de la zona de estudio, según Pérez Alberti et al. 1982., son los siguientes:

- *Vegetación litoral*: esta influenciada por la proximidad del mar y condicionada por una serie de factores, que determinan unas típicas comunidades vegetales.

La vegetación característica de los acantilados costeros y de las praderas salinas son el *Crithmum maritimum* L. y la *Armeria pubigera* Bss. y la *Armeria marítima* Miller.

Las praderas salinas costeras están compuestas en general por gramíneas, juncaceas y leguminosas de las que cabe señalar un junco (*Juncus maritimus* Lam.) o feno gris (*Agrotis stolonifera* L.), o limonio marítimo o acelga salada (*Statice limonium* L.) y un chantán de mar (*Plantago maritima* L.).

La primera banda de vegetación se encuentra en el borde de la marea, antes de llegar a las dunas. Se caracteriza por no ser siempre igual, cambia con los temporales, con las corrientes..., lo que hace que no se repita la misma vegetación todos los años.

Las plantas que se desarrollan en esta zona temporalmente encharcada de agua salada, son anuales y halófilas, con tallos y hojas carnosos o grasos. Y además es en esta zona donde el mar lanza todos los detritus, entre los que hay materia orgánica, el nitrógeno de la materia que se oxida y origina nitratos, lo que implica que la vegetación será también nitrófila. Hay muy pocas plantas adaptadas a estas condiciones; no obstante son frecuentes la *Honckenya peploides* L., la *Euphorbia peplis* L. y la caquila *Cakile maritima* Scop.

\* *Uceiras y queirugais*: Con el nombre de Uces y Capaza o queirugas se designan a las plantas que pertenecen a los géneros *Erica* y *Calluna*, de las familias de las Ericáceas, y uceiras y queirugais son las formaciones que caracterizan estas plantas. Algunos queirugais aparecen por destrucción de carballeiras y otros no fueron alterados nunca; los que permanecen en su estado natural son los que se encuentran en promontorios rocosos marinos, donde no se puede instalar el bosque.

\* *Tojales y xesteiras*: Los tojales puros (*Ulex europaeus* L.) se encuentran en áreas muy reducidas. Los tojos (*Ulex europaeus* L., *Ulex nanus* Firs., *Ulex gallii* Planch) aparecen en general mezclados con las uces y las queirugas.

En la zona de Villarrube predomina una vegetación típica de las dunas móviles costeras (*Elymion arenariae*); disclimax de *Pinus pinaster* con poblaciones aisladas de *Eucaliptus globulus* y bosques de *Pinus maritima* con repoblaciones de eucaliptos.

En la zona de Ferrol abundan las comunidades nitrófilas: *Stellarietea mediae*, *Artemisieta*, *Plantaginetea maiors*; cultivos con sus malas hierbas, y la vegetación típica de los bordes de caminos y senderos.

Los usos a que se encuentran destinados los suelos de las zonas estudiadas son, principalmente, terrenos sin cultivar, algunas zonas de labradío y repoblaciones forestales en el seno de Villarrube; zonas de influencia antrópica, próximas a labradío y a complejos industriales en la ría de Ferrol.

### **I.2.11. Características fisicoquímicas y evolución medioambiental de las marismas.**

La marisma de una ría recibe los materiales sólidos arrastrados por las aguas del río que en ella desemboca, además de los que las aguas de mar introducen en ella procedentes de la erosión de las costas y suelos colindantes, así como restos de la descomposición de los animales y plantas que forman el hábitat de la ría. Es por lo tanto el material particulado, también denominado sustrato sólido, el que en gran medida alimenta la formación de sus sedimentos

En la dinámica sedimentaria de una ría podemos distinguir tres sectores: el *fluvial*, el *de la marisma* y el *de la ría*. El sector de la marisma es más heterogéneo y presenta zonas arenosas y fangosas.

#### **I.2.11.1. Aguas.**

Ha sido estudiada repetidamente la calidad de las aguas de diversos ríos por ejemplo, del río Niágara por Chan y Clignet (1978), la del río Salinas (California), por Irwin, 1976 y la del Mississippi, por McDonald (1973) debido a que un agua de calidad es de primordial importancia para proteger el medio ambiente.

La influencia de la estación climática sobre la calidad del agua de un río se pone de manifiesto en diversos trabajos (Schreier et al., 1980; Bayán y Dolz, 1995); habiendo deducido la relación existente entre la baja concentración de oxígeno disuelto durante el invierno y las altas concentraciones de cationes básicos en dicha estación. También se ha encontrado relación entre el bajo nivel de oxígeno disuelto y los sólidos en suspensión y los microorganismos.

La relación existente entre el ciclo de los metales pesados en el agua y su variación estacional a lo largo del año, fue establecida por Forstner y Prossi, (1978). El efecto estacional de dicho ciclo se manifiesta en las variaciones que experimentan las concentraciones de metales en el agua en función del caudal, de la presencia de

partículas en suspensión y de la materia orgánica que presente el río. También se pone de manifiesto la existencia de un efecto de dilución, contrastado tanto en ríos contaminados como en los libres de contaminación, que coincide con el aumento de caudal en el curso del río.

El conocimiento del ciclo anual de los parámetros físico-químicos y nutrientes inorgánicos es de primordial importancia para establecer la calidad de las aguas, tal y como ha sido demostrado por Rince et al., (1985), en el Loira, y Ota et al., (1986) en los ríos Vista y Sacramento (California) donde determinaron parámetros físico-químicos como C.E., alcalinidad, materias en suspensión y los nutrientes inorgánicos disueltos, al objeto de establecer el estado de sus aguas.

La acción antrópica es un factor decisivo en la calidad de las aguas de los ríos, por ejemplo se han estudiado cambios químicos y biológicos del agua del río Ter inducidos por una serie de embalses construidos a lo largo de su cauce (Puig et al., 1987) o los cambios espacio temporales en la composición de los ríos del País Vasco, (Orive y Basaguren, 1989; Orive et al., 1989; González et al., 1990). Se constata que los elementos no conservativos presentan, en general, un comportamiento diferente al de las demás variables; los silicatos son más abundantes en algunas cabeceras y arroyos; los nitratos y fosfatos aumentan con el caudal, excepto en zonas muy contaminadas; la elevada conductividad del río Cadagua le confiere una elevada inercia química; y la materia orgánica aumenta con la conductividad y los fosfatos en aquellos ríos que presentan una mayor influencia antrópica.

Asimismo parámetros físicos ( $T^a$ , pH), químicos (salinidad, dureza), así como la toxicidad causada por metales (Ni), ha sido estudiada en aguas de mar y de estuarios por diversos autores (Babich y Stozky, 1983).

La influencia que los usos de la tierra puede tener sobre la calidad de las aguas de los ríos que las atraviesan ha sido demostrada en los trabajos de Havelka et al., (1986), Sylvester, (1986), Andrews y Schertz, (1986), y Edward y Seay, (1987).

La  $T^a$ , pH, DO, COD, BOD,  $N-NH_4^+$ ,  $N-NO_2^-$ ,  $N-NO_3^-$  y el P total, así como las bacterias que contienen 12 muestras de aguas, tomadas en 4 distintas estaciones del río Yodo, (Japón), han sido evaluadas para establecer una correlación entre ellas, (Fujita et al., 1987). Se ha encontrado una correlación positiva entre el contenido de levaduras y el de  $N-NH_4^+$  y P total. Es significativa también la correlación positiva entre el tamaño de la población de levaduras y la concentración de algunos nutrientes, como se deduce de los valores encontrados para el coeficiente de correlación Pearson del fosfato,  $r=0,780$  ( $p<0,01$ ) y el factor de correlación Spearman del  $N-NH_4^+$ ,  $r=0,515$  ( $p<0,10$ ). El número de levaduras está también correlacionado con el de coliformes ( $r=0,911$ ,  $p<0,01$ ) en todas las estaciones, excepto en un estuario. Aunque tradicionalmente los coliformes han sido un buen indicador de la contaminación del agua, las levaduras también pueden emplearse como tales cuando las aguas estudiadas incluyen áreas de aguas salinas.

La desnitrificación de las aguas de ríos contaminados por las bacterias asentadas en ellos, lleva aparejada una disminución del contenido de nitrógeno inorgánico, (Nakajima, 1979).

El balance de masas del contenido de nitrógeno de dos ríos de Ontario, (Hill, 1983), ha puesto de manifiesto que la desnitrificación puede considerarse prácticamente nula durante los meses de mayor pluviosidad. El ciclo del nitrógeno en el bajo Rhin ha sido establecido usando los datos de las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato, (Admiraal y Botermans, 1989). También ha sido estudiado el movimiento de nitrógeno en el estuario de Carolina del Norte, (Harrison, 1974), y la distribución de sales de nutrientes en aguas de estuario (Hobrough y Frost, 1980; Saad, 1982); Walker y O'Donell, 1981).

Hall y Amy, (1990) y Petersen (1990), analizaron las características físico-químicas y microbiológicas de aguas de arroyos. Los primeros encontraron que los niveles de amonio fluctúan durante todo el año, pero que, en general, aumentan durante diciembre y enero. La variación de los niveles de nitrito+ nitrato + fósforo, presenta un modelo similar. La población microbiana es elevada durante marzo, quizá debido a la

asimilabilidad del fósforo orgánico y otros nutrientes arrastrados por el agua de lluvia de las heces y de los fertilizantes usados en las granjas cercanas. También se pone de manifiesto la influencia de la temperatura sobre el crecimiento de microorganismos. Petersen (1990) detectó diferencias en algunas de las propiedades de las aguas estudiadas como constituyentes disueltos, alcalinidad, nutrientes, coliformes fecales, trazas de metales y pesticidas.

En las aguas de un río contaminado (Río Louro, Grecia), Koussouris et al., (1990), estudiando las condiciones de autodepuración del mismo, han encontrado altos niveles de oxígeno disuelto, pH entre 6,5 a 8,3; gran dureza, alcalinidad y sales muy elevadas. Las concentraciones de nitratos, fosfatos y amonio han resultado ser más mayores en marzo, mayo y noviembre. La nitrificación bloquea los últimos 5,3 km de río durante más de un año; destacando que en verano estas condiciones se extienden a más de 18,5 km.

El efecto benéfico (*eutrofización*) originado cuando la proporción de sales minerales nutritivas puestas a disposición de los vegetales fotosintéticos no es demasiado abundante, se convierte en nefasto para las poblaciones planctónicas, y en menor grado para las bentónicas si el enriquecimiento general de las mismas alcanza valores excesivos. La sobreeutrofización se agrava, generalmente, por un desequilibrio en la proporción N/P, cuyo valor normal suele estar entre 15 y 16.

Del estudio del agua de 33 ríos de Lituania, se ha establecido una correlación lineal entre el contenido de materia orgánica y los grupos fisiológicos individuales de microorganismos que participan en la descomposición de la misma, (Ambrazene, 1976).

La contribución de las labores de la agricultura al contenido de nutrientes (N y P) en las aguas del río Wye y su estuario (Chesapeake Bay), fue estudiada por Kunishi (1988), el cual estableció que parte de los nutrientes entran al estuario a través del río, pero que sin embargo la concentración de nitratos desciende a cortas distancias del punto de descarga en la ribera, tanto por dilución con el agua salobre como por la acción bacteriana.

El efecto inverso, es decir la contaminación de hábitats acuáticos y humedales por una acción industrial, como el Floodplain del Elba, Hamburgo, han revelado que alguno de los cuerpos del agua y las capas superiores de los sedimentos se encuentran desde moderada a fuertemente contaminados por Cd, Cu, Ni, Pb, Zn y As., e hidrocarburos halogenados, (Heckman, 1990).

La relación entre el contenido de C orgánico, P y N entre sedimentos y aguas estuarinas ha sido puesto de manifiesto en los trabajos desarrollados por Aurand (1973), Harrison, (1974), Curtis et al., (1975), Therriault y Lacroix (1976), Hobbie (1976), Champ (1977), Duedall et al., (1977), Naiman y Sibert., (1978), Wafar et al., (1989), Craft et al., (1989) y en el de Laane et al., (1990).

El control sobre la carga de nutrientes en estuarios ha sido realizado por Ott (1990), el del río Conestoga entre 1985-1989, y Doering et al., (1990), en el estuario del río Seekon- Providence, y por Ott et al., (1988), en el río Susquehanna y una selección de sus tributarios, encontrando que todos ellos aportan a la bahía altas cargas anuales de nutrientes.

Las complejas características de la circulación de las aguas de un estuario hace que el transporte de los contaminantes que lleguen a él se transporten tanto aguas abajo como aguas arriba en el mismo.

Ketchum, (1969), al estudiar la eutrofización de los estuarios ha establecido que tanto el P como el N son factores limitantes en el crecimiento del fitoplancton. De los estudios realizados se ha establecido que existe una relación entre la clorofila y el fosfato inorgánico, sugiriendo como valor límite superior para la concentración del fosfato el valor de 2,8  $\mu\text{g átomos/L}$  en invierno, para aguas no contaminadas. Para un valor más alto que éste no habría suficiente concentración de oxígeno en las aguas profundas que pudiera oxidar la producción orgánica resultante de-l fitoplancton. La concentración de fósforo comprendida entre 2,6 (en invierno) y 1,7 (en verano)  $\mu\text{g átomos/L}$  produce condiciones anóxicas que dan lugar a desnitrificación, reducción del sulfato y producción de sulfuro de hidrógeno. Es por ello que ese intervalo de

concentraciones del fósforo puede ser considerado como el límite de peligro o precaución, es decir el que no debe de sobrepasarse si se quiere controlar la fertilidad del estuario.

La dependencia de las variaciones de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, fosfato, nitrato y clorofila con las mareas, pone de manifiesto la existencia de las mareas internas (tanto longitudinales como transversales) que tienen lugar en un estuario, tal y como han probado Terriault y Lacroix (1976).

Osman y Dorgham, (1987), llevaron a cabo, en 1983, un estudio sobre la calidad y circulación de las aguas de la bahía de Abu Kir, al Este de Alejandría, encontrando que está sometida a la contaminación derivada de la entrada de aguas residuales de procedencia industrial, mezclada con otras de origen agrícola y domestico; además de recibir las aguas residuales procedentes del sistema de refrigeración de una planta térmica y las de los campos de extracción de gas y petróleo. Al comparar el agua de esta bahía con la de otra no contaminada se encuentra que presenta baja salinidad y temperaturas, (excepto para la zona próxima a la desembocadura del efluente de la térmica), altos niveles de amonio, de nitrato y fosfato, baja relación nitrato/fósforo, reducción del nivel de silicato, y alto contenido de materias en suspensión.

Meybeck et al., (1988), estudiando la eutrofización del río Loira y su estuario mediante 13 perfiles isocrónos longitudinales ha establecido que los nutrientes, ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y carbón orgánico particulado), de este río, caracterizado por una turbidez alta, presentan modelos que pueden ser muy variables dependiendo de la estación, de la sección estuarina y de la descarga del río, dominando los procesos biológicos. En los estuarios que presentan una turbidez baja, los nutrientes son generalmente conservativos. Las mayores variaciones en las concentraciones pueden ser observadas en las secciones de baja clorinidad y también aguas arriba de la zona de interfase agua dulce-agua salina, definida ésta como el lugar donde la concentración de  $\text{Cl}^-$  se incrementa en el 100%. La entrada de nutrientes desde el océano puede no modificar significativamente el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{NO}_3^-$ , pero aumenta mucho el  $\text{PO}_4^{3-}$  y el  $\text{NH}_4^+$ , y decrece significativamente el POC.



Egborge, (1990), ha estudiado la eutrofización del lago Asejire de Nigeria, encontrando incrementos significativos de  $T^a$ , pH, y particularmente de fosfatos; el crecimiento de estos últimos está asociado con una marcada disminución del N- nitrato y del oxígeno disuelto.

El estudio de la relación entre el contenido de metales pesados y la productividad del agua en un estuario se pone de manifiesto en el trabajo realizado por Wu et al (1986). También Gilbert, (1990), ha establecido la relación existente entre el contenido de nutrientes (N y P) y metales pesados (Zn, Cu, Pb y Hg), con la productividad vegetal en una marisma de agua dulce de Quebec.

En el agua recogida en el complejo del Lago /Río Calcasieu (CALECO), se han medido las concentraciones de metales pesados y de los nutrientes, (Beck et al., 1987); las concentraciones de los metales son variables, probablemente por cambios en la calidad del agua debidos a las escorrentías causadas por tormentas o efectos de las mareas. Las concentraciones de nutrientes son relativamente constantes en toda el área estudiada, excepto en la zona de los pantanos.

El doble comportamiento que los microorganismos de las aguas y sedimentos pueden tener frente a los metales ha sido investigado por Kushner (1974), constatando la correlación existente entre la resistencia que presentan los metales frente a los microorganismos y la facilidad que, sin embargo, presentan para transformarse en complejos orgánicos volátiles.

Los aportes de nutrientes a las rías gallegas ha sido estudiado por Figueiras et al., (1986), encontrando que la principal fuente de los mismos la constituye el agua central noratlántica que aflora en la costa que penetra en el interior de las rías, por circulación estuárica.

La carga sedimentaria en arcillas, minerales presentes sobre todo en estado coloidal, con un gran poder adsorbente, y que son muy importantes en la posible polución que puede originar un río. Cuando el agua dulce y la de mar se mezclan en los

estuarios, convierten a estos últimos en verdaderas trampas para los agentes contaminantes químicos, los cuales se acumulan sobre el fondo y hacen desaparecer generalmente todo vestigio de vida a excepción de las bacterias. Sin embargo, las partículas arcillosas más finas pueden atravesar el estuario y alcanzar los fondos costeros, o sedimentarse más o menos lejos de la costa, junto con los agentes contaminantes que han adsorbido, (Arnoux y Chamley, 1974; Irmer et al., 1988).

El impacto de la eutrofización sobre el ciclo bioquímico del silicato en el delta del Rhin, (Admiraal et al., 1990), muestra que la alta concentración de sílice disuelta en la entrada del agua del mismo, se rebaja considerablemente al recibir aguas de un sistema que contiene un fitoplancton (*diatomea*) de vigoroso crecimiento.

La mayor parte de la carga de metales pesados emitida al medio ambiente es transportada por el agua, aunque el comportamiento del plomo es diferente. Las concentraciones de metales tóxicos en las aguas son muy variables en el tiempo y pueden evolucionar rápidamente. Se pueden encontrar desde valores instantáneos muy fuertes, reflejo de una contaminación puntual, más constantes, que sufren el efecto del ruido del fondo geológico, por una liberación de metales por los sedimentos o por un vertido continuo.

Los metales transportados por el medio acuático se pueden encontrar en disolución o en suspensión, (Gibbs, 1977) estimó que de los metales de transición transportados por los ríos del mundo a los océanos, menos del 3% de su total están en disolución.

Los mecanismos de transporte de los metales en las aguas de ríos y estuarios han sido estudiados por numerosos autores (Bohelen y Boeck, 1976; Ahl, 1977; Baier y Healy, 1977; Reddy, 1978; Campbell y Loring, 1980; Caristi et al., 1980), que demuestran claramente que una fracción considerable de los metales existentes en el agua se encuentran asociados con las partículas en suspensión.

También se ha observado que pueden existir breves períodos de tiempo, como después de una tormenta, en los cuales se aprecie un aumento significativo de la concentración de los metales disueltos; hecho que puede ser explicado sobre la base de admitir la existencia de un efecto de movilización de los metales, conocido como *efecto flushing*.

La presencia de metales pesados en las aguas costeras, en proporciones superiores a las que se encuentran en aguas de alta mar, es frecuentemente imputable al drenaje natural de las tierras emergidas, contaminaciones antrópicas o de tipo industrial, (Broseliske et al., 1991).

Las concentraciones de metales pesados en aguas de estuarios ha sido ampliamente estudiada, y los valores encontrados para los mismos varían mucho según el tipo de río que desemboque en el estuario y los vertidos que reciban, (Hung, 1987; Modamio, 1986; Zingde et al., 1988; Cabrera et al., 1984; Jinghua y Yongke, 1983; Bubicz et al., 1982; Ajmal et al., 1987; Cabrera et al., 1987; Ajmal et al., 1988; Rico et al., 1989; Biksham, et al., 1991; Apte et al., 1990).

En la vigilancia de la contaminación de las aguas del río Papenkuils, Port Elizabeth (South Africa), llevado a cabo por Watling y Emmerson, (1981), se han encontrado altos valores para las concentraciones de metales en ellas. (Cu, 67; Pb 326; Zn 3600; Mn 650; Ni 106; Cd 0,88; Cr 83; Hg 1.047, µg/L).

La influencia que la descarga de efluentes industriales tiene sobre las concentraciones de metales pesados en las aguas de ríos y estuarios ha sido puesta de manifiesto en el trabajo que realizaron Kikuchi y Kurihara, (1981); Singh et al., (1989).

La distribución de los numerosos metales pesados presentes en las aguas oceánicas depende ampliamente de mecanismos de adsorción, pero también de la mayor o menor abundancia de sustancias orgánicas disueltas o en partículas finas (estas últimas dotadas de una cubierta formada por microorganismos). Duce et al., (1972) han demostrado que el contenido de Pb, Fe, Ni y Cu, así como el de ácidos grasos,

hidrocarburos y compuestos organoclorados, es de 1,5 a 50 veces superior en la capa ultrasuperficial (100- 150  $\mu\text{m}$ ) que a 20 cm.; estando los metales localizados sobre el material particulado y sobre las moléculas orgánicas.

Golimowski et al., (1990), han estudiado las aguas del delta de Dutch Rhin – Meuse encontrando que los niveles de Cd, Cr, Cu, Pb y Zn, tanto en fase particulada como disuelta, han ido disminuyendo a medida que la reglamentación alemana se ha ido desarrollando y rebajando los límites permitidos para esos metales en las aguas. La correlación existente entre el contenido de Cd y el de clorofila se explica por el enlace entre este metal y los organismos vivos y muertos. La distribución de los metales entre las fases particulada y disuelta viene indicada por el coeficiente de distribución  $K_d$ , el cual presenta valores bajos para el Cu y el Zn, altos para el Cd y Cr, y muy altos para el Pb, estas diferencias se explican por formas de enlace distintas de cada uno de estos metales en aguas naturales.

Diversos estudios (Hart et al., 1988; Eaton et al., 1980), llevados a cabo sobre las variaciones en la calidad del agua del río Annan, North Queensland, ponen también de manifiesto que la mayor parte de los metales pesados contenidos en el agua se transporta en forma particulada.

El principal factor que origina una contaminación bacteriana de las aguas estuarinas es el vertido incontrolado de las aguas residuales procedentes de emisarios que, o se encuentran instalados en puntos indebidos, o que transportan aguas residuales sin tratar o tratadas de modo defectuoso o impropio. La taxonomía, cuantificación, nutrición y reproducción de los organismos microbianos que pueden encontrarse en océanos y estuarios ha sido ampliamente estudiada por Wood, (1967) y Geldreich (1981 y 1982).

Las bacterias de las aguas de alcantarilla están en su mayor parte fijadas sobre partículas minerales u orgánicas en suspensión. Su dispersión en el medio marino receptor del estuario, varía según la talla de estas partículas; una fracción pesada sedimenta más o menos cerca del punto de vertido, siendo la fracción ligera (de un

diámetro inferior a 20 micras) arrastrada a capas oceánicas más lejanas, pero siempre en la superficie debido a la menor densidad de las aguas dulces domésticas.

La mayor parte de la carga bacteriana de las aguas residuales aproximadamente un 98,5 %, acompaña a las partículas más ligeras, por lo tanto, será en la superficie y mar adentro, respecto del punto de vertido donde se encontrará la mayor contaminación bacteriana; mientras que en el fondo adyacente será más débil y de menor extensión.

El grado de contaminación detectado en el río San Lorenzo, con gran contenido de bacterias totales, coliformes totales y fecales, estreptococos fecales y levaduras, pone de manifiesto, tal y como se ha expuesto anteriormente, que el origen de dicha contaminación es antrópico, (Noel y Simard, 1975).

Los trabajos realizados por Brandvold et al., (1973), Daubner y Trzilova., (1973), Coleman et al., (1974) y Hornor, (1974), también demuestran que, en gran parte, la contaminación microbiológica de las aguas de ríos y estuarios es antrópica.

La variación estacional y la distribución de las bacterias coliformes y heterotróficas en los ríos y estuarios de la ciudad de Osaka (Japón), indican que dichas fluctuaciones dependen de la concentración de contaminantes orgánicos y de la temperatura del agua; y que cuando el agua se diluye en los estuarios, el nivel de bacterias coliformes es más alto que el nivel de las restantes (Yoshikura et al., 1980).

El poder de dilución y depuración del agua de mar sobre la carga bacteriana aportada a la misma por un emisario de aguas residuales ha sido estudiado, entre otros, por Ketchum et al., (1949), Aubert et al., (1966), Bonde, (1967), Russev et al., (1984), Schneider y Schweisfurth, (1991). De sus estudios se deduce que para predecir la difusión de una contaminación bacteriana en el agua de mar, es necesario tener en cuenta, además de los fenómenos de dilución, el poder bactericida del medio marino. Posteriormente, se llegó a establecer que la carga bacteriana de las aguas marinas se puede predecir en función de la distancia, de la velocidad de las corrientes (es decir, del

tiempo durante el cual las bacterias estarán sometidas a la acción del medio marino) y del tipo de bacterias, más o menos sensibles a dichas acciones autodepuradoras.

Las fórmulas matemáticas desarrolladas por Aubert et al (1968), y Pearson y Carter, (1964), y la medida de numerosos factores físicos y bacteriológicos ha permitido fijar los lugares idóneos de implantación de los puntos de vertido al mar o zonas de estuarios y de los emisarios de aguas residuales, para controlar la contaminación bacteriana de las aguas litorales.

El agua de mar ejerce una acción antibacteriana (dicho factor es termolábil y sensible al envejecimiento), sobre todas las bacterias patógenas de origen entérico que puedan ser aportadas por aguas residuales procedentes de las alcantarillas. Esa actividad disminuye si el agua de mar se filtra, desaparece si se esteriliza al autoclave y es prácticamente nula cuando el agua está envejecida. La capacidad antibacteriana varía con el tiempo y con el espacio, y su intensidad de acción no es constante, ya que depende de parámetros físicos o químicos, como salinidad, agitación, insolación, contenido de metales pesados tóxicos, déficit de nutrientes, etc., que aunque favorecen la acción autodepuradora no llegan a crearla por si mismos, y, sobre todo, de los fenómenos biológicos que condicionan el equilibrio de los ecosistemas marinos.

Estos fenómenos biológicos son de tres tipos o clases, según sea la zona de agua de mar que tendrá que atravesar el agua residual al llegar al mismo: zona estuarica, bentónica y pelágica.

En la zona del estuario aparecen diversos mecanismos autodepuradores. Destaca la acción de los microdepredadores, como los bacteriófagos, bacterias de pequeñas dimensiones que rompen mecánicamente a los gérmenes habituales en las aguas cloacales. Estos fenómenos son muy activos e importantes en las aguas estuarinas, aunque no los únicos que tienen lugar, ya que las aguas cloacales suelen contener macrodepredadores, animales uni o pluricelulares, que se alimentan directamente de las bacterias vertidas.

Las poblaciones microbianas de dos ríos eutrofizados del norte de Alemania han sido investigadas durante un periodo de dos años, (Gocke y Rheinheimer, 1988); los resultados han establecido la relación existente entre el número de bacterias y la temperatura para uno de los ríos (Elba), mientras que en el otro (Trave) no se presenta esa correlación

#### **I.2.11.2. Sedimentos.**

Los sedimentos vienen siendo considerados como transportadores a la vez que posible fuente de contaminantes en los sistemas acuáticos. Los contaminantes no están necesariamente fijos de modo permanente al sedimento, pueden ser reciclados por mediación de agentes biológicos y químicos, tanto en el compartimento sedimentario como en la columna de agua. Tanto la bioacumulación como la transferencia a lo largo de la cadena trófica pueden verse fuertemente afectadas por las proporciones de contaminantes asociados al sedimento.

El origen de la investigación moderna en el campo de los contaminantes ligados a partículas, sobre la base de que los sedimentos reflejan las condiciones biológicas, químicas y físicas de una masa de agua (Züllig, 1956), fue establecida por Förstner et al., (1990). De acuerdo con eso, la evolución histórica de los parámetros limnológicos podría ser tratada a través del estudio de perfiles verticales del sedimento. Nipkow (1920), sugirió que la secuencia alternativa de capas en un testigo de sedimento del lago Zurich podría estar relacionada con variaciones en los status del sistema del lago. La investigación limnológica sobre los problemas de eutrofización, llevada a cabo durante las décadas siguientes, sólo considero los sedimentos de modo marginal, hasta que se reconoció que el reciclado de los depósitos del fondo podría ser un factor significativo en el balance de nutrientes de un sistema acuático.

La investigación de compuestos tóxicos, por el contrario, ha incluido aspectos del sedimento desde sus inicios. Tal es el caso de los estudios sobre radionúclidos artificiales en los ríos de Columbia y Clinch (Sayre et al., 1963), metales pesados en el

río Rhin (Groot., 1966) y el metilmercurio (Jensen y Jernelöv., 1967) en la bahía de Minamata, lagos suecos, lagos alpinos, Grandes Lagos y el río Wabigoon en Canadá.

El material particulado es un componente clave para explicar el transporte de los metales en un sistema acuático. Son varios los mecanismos de unión que se producen entre los metales y el material particulado, y pueden verse alterados tras la deposición del sedimento por efecto de las reacciones químicas de los metales pesados dentro del mismo. Las diferentes formas químicas particuladas de los sedimentos pesados en un sedimento natural dependen de los siguientes factores: *tipos de sustratos sólidos, mecanismo de unión de los metales pesados, procesos durante la mezcla estuarina, y las reacciones químicas tras la sedimentación.*

Los metales, dentro de un sistema acuático, se reparten entre los diferentes compartimentos: *ligandos orgánicos e inorgánicos en disolución, y material particulado*, (Tessier y Campbell., 1988). Los metales pesados y compuestos orgánicos de síntesis, (productos contaminantes), presentan fuertes interacciones con el material particulado, por lo que su comportamiento en ríos y estuarios viene regulado por las concentraciones de material en suspensión, (Presley et al., 1980; Katz y Kaplan, 1981; Santschi, 1983; Förstner, 1989), de tal modo que la mayor parte de los metales transportados en sistemas acuáticos “naturales” se fija rápidamente sobre el material sólido (Förstner y Wittman, 1981). La unión con el material particulado llevará, en último caso, a la incorporación de los elementos traza en el sedimento. Los sedimentos serán por lo tanto un almacén altamente concentrado de metales traza, con concentraciones varios ordenes de magnitud superiores a los de las aguas adyacentes (intersticiales y suprayacentes) (Tessier y Campbell, 1988).

Las fuentes de enriquecimiento metálico “natural” en sustancias sólidas acuáticas, fueron clasificadas por Goldberg (1954) en los siguientes grupos genéticos o formaciones:

a) *Litogénicas*: productos de la meteorización que sólo sufren ligeros cambios, b) *Hidrogénicas*: productos de la precipitación y sustancias adsorbidas, formadas gracias a cambios fisico-químicos del agua, c) *Biogénicas*: resultado de la descomposición de



sustancias orgánicas y restos inorgánicos calcáreos y silícicos, d) *Atmogénas*: procedentes de la deposición atmosférica, e) *Cosmogénas*: partículas extraterrestres.

No todas estas fuentes contribuyen con igual importancia a la constitución del material particulado. Para realizar una clasificación más ajustada y frecuente en la literatura, (Calmano y Förstner 1983; Tessier y Campbell., 1988; Plymouth Marine Laboratory, 1988), habría que incluir las formaciones siguientes:

1 - *Sólidos detríticos*: Residuos de la meteorización y erosión de suelos y rocas: formados por partículas inorgánicas como arcillas y otros alúminosilicatos, cuarzo, óxidos hidratados de Fe y Al, y carbonatos metálicos.

2 - *Fracciones endogénas*: Integradas por partículas originadas en procesos que tienen lugar dentro de la columna de agua. Subdivididas en:

a) fracciones resultado de procesos de precipitación y adsorción

b) biogénicas: que comprenden, a su vez, los siguientes compuestos

b.1) materia orgánica (organismos vivos, detritos, sustancias húmicas)

b.2) productos inorgánicos (carbonatos, fosfatos, dióxido de silicio).

Los procesos endogénicos exhiben un distintivo carácter temporal, con frecuencia resultado de cambios en la productividad biológica (Förstner, 1989; Shimmield y Pedersen, 1990).

3 - *Fracciones diagénéticas*: Relacionadas principalmente con el sedimento al ser resultado de procesos que ocurren en el interior del mismo, siendo la descomposición de la materia orgánica la fuerza conductora (Förstner, 1989; Shimmield y Pedersen, 1990). Destacan los óxidos hidratados de Fe y Mn formados en condiciones óxicas y los sulfuros de Fe formados en condiciones anóxicas.

Las fracciones endógenas y diagénéticas son las más importantes para los compuestos contaminantes (Förstner, 1989).

En el medio ambiente se conocen con el nombre de metales pesados diversos elementos cuya densidad relativa es superior a 5 g/cc, (Baudo, 1989), y su peso atómico mayor de 40 uma. Los metales pesados están presentes de modo natural en rocas, suelos sedimentos y agua. Presentan una vía de entrada natural al medio ambiente que es la

debida a los procesos de meteorización de las rocas y al lavado de suelos por acción del agua de lluvia. Existe otra importante vía de entrada, (sobre todo en los últimos tiempos), de estos metales en el medio ambiente que es la debida a la actividad humana.

Los mecanismos de unión de los metales a las sustancias sólidas pueden ser tan variados como los constituyentes de éstas, Förstner y Wittman (1981) los revisaron en base a las distintas fases químicas del material particulado. Según Gibbs (1977), Förstner y Patchineelam (1981) y Fletcher (1981), dichos mecanismos de unión se pueden clasificar en los grupos siguientes:

1) *Adsorptivos*: Procesos de adsorción y cambio catiónico, se dan sobre todo en sustancias de gran área de superficie específica. Guy y Chakrabarti (1975) establecieron una secuencia muy generalizada de capacidad adsorptiva de metales pesados:

óxidos de Mn > Ácidos húmicos > Óxidos hidratados de Fe > Arcillas

2) *Coprecipitación* con óxidos hidratados de Fe y Mn (Jenne, 1977), especialmente importante durante la formación de los mismos en la zona de mezcla estuarina (elevación del pH, aumento del contenido de oxígeno disuelto).

3) *Complejación* por la materia orgánica, la cual presenta diferente comportamiento frente a distintos disolventes (Francois, 1990). Las sustancias húmicas (extraíbles en soluciones alcalinas débiles) son las más importantes en cuanto a los elementos traza (Förstner y Wittman, 1981). La abundancia de grupos funcionales y mayor solubilidad hace que los ácidos fúlvicos (bajo peso molecular) sean importantes en el transporte metálico por las aguas. Los ácidos húmicos son más importantes en el transporte y retención de metales por el sedimento, por ser más abundantes en este compartimento (Jenne, 1977).

4) *Incorporación* a modo de constituyentes de los minerales detríticos de rocas y suelos, así como de residuos orgánicos y de materiales sólidos de origen antrópico. Pueden, los minerales, presentar grandes diferencias de unos a otros; los silicatados, con frecuencia, contienen niveles muy bajos de metales traza (Loring, 1990).

Los cálculos termodinámicos muestran generalmente la insaturación de los metales respecto a sus fases sólidas en condiciones óxicas en aguas naturales, y se han sugerido los mecanismos de adsorción en superficie como controladores de la

concentración en disolución de algunos metales (Balistrieri y Murray, 1983; Bourg, 1983; Tessier et al., 1985; Campbell et al., 1988). De lo anterior se deduce la gran importancia que tiene la química de superficie de las partículas (Luoma, 1990). El recubrimiento de las partículas ejercen un efecto ralentizador sobre las tasas de reacción y evitan que porciones de algunos sustratos alcancen el equilibrio con las aguas (Jenne, 1977).

Los óxidos hidratados de Fe y Mn son un sumidero muy importante de metales traza en los sistemas acuáticos, aun a pequeñas concentraciones pueden tener gran influencia sobre el reparto metálico debido a los procesos de coprecipitación y adsorción a que pueden dar lugar (Förstner y Wittman, 1981; Tessier et al, 1982; Shimmield y Pedersen, 1990), ya que su superficie de adsorción se ve incrementada por su estructura microcristalina (Borggaard, 1983). Pueden llegar a ser responsables de un 10-50 % o más del contenido metálico total de un sedimento (Campbell et al., 1988) y con frecuencia muestran gran selectividad por los metales traza (McKenzie, 1980).

Además de los óxidos de Fe y Mn procedentes de minerales primarios resistentes (por ejem. Magnetita), existen una serie de puntos o zonas en los sistemas acuáticos que pueden favorecer su formación, (Calmano y Förstner, 1983), como son aquellos en los que cambian: las condiciones redox, (tales como manantiales, aguas de hipolimnion de lagos eutróficos y fiordos, interfase óxico-anóxico de los sedimentos), o el pH (encuentro de ríos diferentes, estuarios, microzona de alto pH de la superficie de minerales carbonatados).

Förstner y Wittman, (1981) han relacionado los factores que influyen en la formación de los óxidos hidratados de Fe y Mn: el pH, presencia de iones inorgánicos, sustancias orgánicas, metales pesados y arcillas como centros nucleadores.

La relación entre su abundancia y el área de superficie específica disponible para su precipitación fue estudiada por Millward et al., (1990). Su concentración desciende desde las arcillas hasta el material arenoso, pero lo hace en menor cuantía que el área de superficie específica (Tessier et al., 1982; Guerzoni et al, 1984). Con frecuencia cubren

fracciones limosas y arenosas, (Carroll, 1958, Added et al., 1980), y se pueden encontrar en altas concentraciones en las fracciones gruesas del sedimento. Estas concentraciones pueden ser debidas a condiciones especiales durante su formación en suelos y fondos de ríos (Tessier et al., 1979), y a la existencia de óxidos de Mn a modo de partículas discretas en el rango limoso (Jenne, 1977).

En cuanto a la forma que presentan va desde amorfa a microcristalina llegando a formas cristalinas más envejecidas, todas ellas con distintas resistencias frente a ataques químicos (Tessier et al, 1979, 1982; Salomons y Förstner, 1984)., existiendo con frecuencia un continuo de formas intermedias (Luoma y Davies, 1983). El área de superficie específica de los óxidos de Fe disminuye al aumentar la cristalización, por lo que disminuye su capacidad para fijar metales (Luoma y Bryan, 1981, Luoma y Davies, 1983), resultando inhibida la coprecipitación de sustancias orgánicas, metales traza, aniones y adsorción de silicatos y fosfatos.

La redisolución de estos óxidos hidratados, bajo condiciones de reducción, puede convertirlos en futura fuente de metales pesados en disolución, mecanismo agravado ante la presencia de altas concentraciones de materia orgánica disuelta, caso de aguas contaminadas (Jenne, 1977; Cabrera et al., 1987). Sin embargo, el comportamiento tras la redisolución puede variar de unos elementos traza a otros (Shimmield y Pederson, 1990; Fytianos et al., 1995).

Las partículas orgánicas pueden originarse por tres caminos (Hart, 1982): *a)* a partir de organismos como bacterias y algas, *b)* por rotura de material vegetal y animal, y por concentración de productos de bajo peso molecular, se trataría de material de alto peso molecular con muchas propiedades de los polielectrolitos y coloides, *c)* por materia orgánica de bajo peso molecular adsorbida sobre arcillas y óxidos metálicos (Davis y Gloor, 1981; Tipping, 1981).

Examinando los resultados sobre especiación geoquímica de diversos autores, Campbell et al., (1988) encontró que el 5-20 % o más del contenido metálico de los sedimentos se encuentra ligado a la materia orgánica. Sin embargo todos los metales no

presentan la misma afinidad para la materia orgánica; son el Hg y el Cu los que parecen presentar las asociaciones más fuertes, (Campbell et al., 1988). También parece significativo el caso de la Ag (Luoma y Bryan, 1981; Luoma et al., 1995), el Cd (Reuter et al., 1981; Khalid et al., 1981) y el Ni (Reuter et al., 1981).

De los resultados obtenidos por Balistrieri et al. (1981), parece deducirse que las partículas una vez que se encuentran inmersas en el agua de mar "natural" pierden rápidamente las características superficiales que poseen en disoluciones puras pasando a adquirir una débil carga electronegativa coherente con la formación de una película orgánica macromolecular sobre su superficie. La capacidad complejante de estas partículas difiere de la de los compuestos inorgánicos puros (óxidos metálicos) y está más en concordancia con la de los compuestos orgánicos.

Algunas de las áreas más industrializadas del mundo están localizadas en las orillas de los estuarios. Estas y otras zonas igualmente confinadas, están sometidas a un especial riesgo de contaminación metálica (Bryan, 1984). Durante mucho tiempo se efectuó la descarga de residuos a ríos y estuarios en la creencia de que los contaminantes aportados serían transportados a mar abierto y allí dispersados. Desde la década de los setenta (Turekian, 1977) se ha empezado a sospechar que los estuarios podrían en realidad funcionar como trampas donde los metales pesados son depositados en el sedimento, aunque todavía no se ha alcanzado un acuerdo en este punto. Evidencias de removilización desde el sedimento se ponen de manifiesto en los trabajos de Presley y Treffry, (1980); Ridgway y Price, (1987).

La zona del estuario donde se mezclan las aguas de mar y de río (incluyendo la zona de salinidad crítica, 0,5-0,8 ‰, u *horoalimum*) presenta un cambio brusco de numerosas características físico-químicas (reacción iónica, carga de partículas en suspensión, parámetros de sedimentación). Se comporta como una barrera biológica, donde alrededor de un estrecho rango de salinidad se produce un cambio agudo de procesos biológicos, que muchas especies no son capaces de superar (Khlebovich, 1990). Del mismo modo, los procesos físico-químicos que ocurren durante la mezcla de aguas estuarinas podrían ser críticos en cuanto al reparto metálico entre las fases

disuelta y particulada, y por lo tanto determinar la composición del sedimento depositado (Salomons et al., 1988). La clave en el control del flujo de metales traza dentro del estuario son las partículas en suspensión (Santschi, 1983), y la materia orgánica asociada, pero sobre todo las fases oxidadas, parecen dominar estos procesos (Hart, 1982).

En la sección dulceacuicola del área límite de intrusión de agua salada puede encontrarse alta concentración de sólidos en suspensión (máxima turbidez) (Postma, 1967; Meade, 1972); ese fenómeno que puede ser atribuible a diversos factores hidráulicos y geomorfológicos (Morris et al., 1982, 1987), tiene como consecuencia una recirculación de partículas en dicha zona, aumentando el tiempo de residencia del material en suspensión respecto al agua (Salomons et al., 1988). La fuente principal de aporte del material en suspensión a esta zona parece ser la resuspensión del sedimento a causa de la energía de las mareas (Morris et al., 1987) en estuarios altamente energéticos, (como el Tamar, Humber, Elba). El material particulado o sustrato sólido constituyente que produce la máxima turbidez, se caracteriza por un tamaño de partícula muy bajo (en el Tamar un 40% de las partículas son de menos de 6 micras frente a sólo un 10% aguas abajo) y una elevada área superficial específica, todo ello producto de procesos de selección de partícula y/o desagregación, todavía poco conocidos, (Millward et al., 1990). Debido a las condiciones hidrodinámicas, (flujo del río, ciclo de mareas), la abundancia, selección y composición de las partículas varía en el espacio y el tiempo (Loring et al., 1983; Morris et al., 1987). En su seno se puede producir una reconstitución física y química del material en suspensión de modo que las partículas que pasan al mar tengan una composición diferente de las que entran procedente del río (Morris et al., 1987; Millward et al., 1990).

Los metales disueltos pueden mostrar un comportamiento conservativo durante la mezcla de aguas, o señales de procesos de adición o de extracción. Los procesos de adición, o removilización del metal ligado al material particulado, pueden deberse a pérdidas desde el material en suspensión (Boyle et al., 1981; Windom et al., 1983); o desde los sedimentos ya depositados vía difusión desde el agua intersticial, o por

resuspensión y cambio del ambiente químico de las partículas (Duinker et al., 1979; Sundby et al., 1981; Windom et al., 1983; Jouanneau et al., 1983).

La captación de metales disueltos sobre el material sólido es un fenómeno no totalmente explicado (Salomons y Föstner, 1984). El aumento de la fuerza iónica (Sholkovitz y Copland, 1981; Hunter, 1983; Kranck, 1984) parece ser la clave del proceso de formación in situ de nuevo material particulado a través de la floculación y de la desestabilización de coloides (implicando al Fe, sustancias húmicas y arcillas); aunque los intentos para detectar cubiertas de partículas de reciente formación o precipitados de Fe han sido infructuosos (Millward et al., 1990). Salomons y Mook, (1980) han puesto de manifiesto la importancia de la tendencia del material particulado a adsorber metales del agua ante cambios de pH, fuerza iónica, turbidez y presencia de material particulado de reciente formación con alta capacidad adsortiva (caso de los óxidos hidratados de Fe y Mn). Procesos biológicos, como la producción de heces y pseudoheces por filtradores de absorción, absorción por el fitoplactón e incorporación en tejidos corporales, pueden ayudar a extraer metales de la disolución (Lee y Swartz, 1980; Abdel-Moati, 1990; Mullen et al., 1992; Liste y Khon, 1994; Pado et al, 1995)

Aunque los procesos de removilización y de captación conviven en un estuario, la tendencia es hacia la deposición del metal como particulado; sin embargo lo que suceda en un estuario concreto dependerá del proceso dominante (Bryan, 1984) y puede, incluso, variar con el tiempo (Loring et al., 1983).

Salomons et al.(1988), elaboraron una descripción de los procesos de adsorción-desadsorción durante la mezcla estuarina. A los mencionados factores de adsorción hay que añadir, además, la localización del máximo de turbidez, que constituye una especie de filtro adsortivo a través del cual fluiría el agua del río con su carga disuelta. En los datos del Plymouth Marine Laboratory (1988), se recogen las diferencias entre los tiempos de retención para agua y partículas dentro de un estuario. Las variaciones espacio-temporales de cantidad y calidad del material particulado, pH, fuerza iónica son recogidas en los trabajos de Duinker y Nolting (1978), Morris et al. (1982), Loring et al. (1983), Figueres et al. (1985) y Millward et al. (1990). Los patrones de circulación de

aguas y recirculación de sedimentos por Latouche y Jouanneau (1981), Morris et al. (1982), Elbaz-Poulichet et al. (1984) y Holmes (1986). De todos los trabajos mencionados se deduce que el comportamiento de los metales es más o menos complejo. Las diferencias encontradas al estudiar diferentes estuarios son atribuibles a diferencias entre los factores enumerados (Figueres et al., 1985). También es posible encontrar diferencias entre de comportamiento entre metales (Loring et al., 1983; Ackroyd et al., 1987). Mientras que el Fe muestra un patrón de extracción muy constante (alta eliminación de la disolución durante los primeros estadios de la mezcla de aguas), en diferentes estudios realizados se ha encontrado que el grado de extracción de otros metales es muy variable (Duinker y Nolting, 1978; Morris et al., 1982; Bryan, 1984; Byrd et al., 1990). Se ha encontrado, también, que la redistribución desde la disolución hacia formas particulares no implica necesariamente el abandono de la fase acuática, pudiendo existir una fracción significativa de metal floculado que no sedimente (Mayer, 1982), por lo que los estudios sobre reparto en el agua, entre fases sólida y disuelta, no tienen un reflejo fácil en los datos del material particulado.

El comportamiento especial del Mn presenta, a diferencia del Fe, desviaciones positivas de la curva de mezcla teórica a baja salinidad (adición a la disolución, cerca del máximo de turbidez) y negativas (extracción de la disolución) a salinidades más altas, se atribuye a un constante reciclado del mismo entre las fases sólidas dentro del estuario (Duinker y Nolting, 1978). En el estudio del estuario del río Tamar (Reino Unido), llevado a cabo por Morris et al. (1982) se explican observaciones semejantes sobre el comportamiento del Mn, encontrando un reciclado constante del Mn desde el sedimento de estuario inferior hacia la zona límite de intrusión salina, siendo la fracción de las corrientes de marea con el fondo la fuerza motriz del proceso. Reciclados semejantes se han descrito en el Rhin y Scheldt (Duinker et al., 1979) y en el estuario del río Newport (Evans et al., 1977). El comportamiento conservativo del Mn en el estuario del Beaulieu puede deberse a baja concentración del material en suspensión (Morris et al., 1982).

No ha sido posible alcanzar un acuerdo sobre la supuesta eficacia de los estuarios como sumideros de los metales pesados procedentes del continente (Bryan,



1984), quizás por no disponer del número de datos preciso para ello (Salomons y Förstner, 1984).

El sedimento es un medio muy complejo, aunque resulta un entorno suave, de rangos estrechos de temperatura (4-20°C), pH (6,5-8,5), concentraciones de carbono orgánico disuelto y superficies sólidas más alta y una actividad microbiológica más intensa responsable de un gradiente redox en la vertical, comparado con la columna de agua (Campbell et al, 1988). Una vez que los metales se encuentran dentro del sedimento, se encuentran sometidos a una serie de reacciones abióticas que pueden afectar a su especiación. Conjuntamente con los carbonatos, óxidos, aluminosilicatos, materia orgánica y organismos vivos que existen en el sedimento, se encuentra agua intersticial que tiene elevadas concentraciones de ligandos orgánicos e inorgánicos. Un proceso importante en la degradación de la materia orgánica en las capas superficiales del sedimento provoca cambios de pH y de potencial redox, originando gradientes con la profundidad a nivel local. Otros factores de complejidad son la mezcla de sedimento y agua intersticial por los organismos, y la acción de los cambios de temperatura sobre las tasas de las reacciones (Gerringa, 1990).

Las clases de reacciones químicas que pueden tener lugar en el sedimento según Campbell et al., 1988, son las siguientes:

- 1) Reacciones de complejación-disociación: Sólo afectan a los metales existentes en el agua intersticial a modo de especies catiónicas (como: Cd, Cr (III), Cu, Hg, Ni, Pb, Zn).
- 2) Reacciones de oxidación-reducción: De cinética muy variable y con frecuencia mucho más lenta que la de las anteriores. La mayoría de los elementos susceptibles de sufrir este tipo de reacciones se encuentran en estado de desequilibrio en las aguas naturales. Su importancia geoquímica deriva de la influencia del estado de oxidación de un metal sobre su movilidad (Fe, Mn, As, Hg son más móviles en estado reducido).
- 3) Reacciones de adsorción-desadsorción y precipitación-disolución: En medio óxido ya se indicó el predominio de los mecanismos de adsorción (Krauskopf, 1956; Hem, 1978; Morel et al., 1973; Tessier et al., 1985; Luoma, 1990).

El predominio de estas reacciones en el medio óxido hace que el reparto metálico entre fases (sólida y disuelta) dependa del aporte de metales disponibles para la

adsorción, tamaño del grano (área de superficie específica), concentración de componentes del sedimento reactivos con los metales y su grado de reactividad (Campbell et al., 1988).

4) Reacciones de metilación: Afectan a metales como Hg, Sn, As, Se y Pb. Son importantes por la mayor toxicidad y biodisponibilidad de los metales metilados. La mediación biológica en estas reacciones es de importancia desigual según el metal considerado.

Se ha calculado que desde el comienzo de la era industrial las cantidades de metales pesados introducidas en el medio ambiente es equiparable a las movilizadas de modo natural durante millones de años (Förstner, 1989). Una medida de la contribución antrópica a la difusión de metales en el medio ambiente es la relación entre la producción anual de un elemento y su concentración natural en lugares no contaminados ("Potencial de contaminación relativa") que para metales como Pb, Hg, Cu, Zn, y Cd es de 10 a 30 veces más elevado que para Fe o Mn.

Como resultado de los mecanismos de incorporación al material sólido y de las reacciones químicas posteriores a la deposición del sedimento, los metales pesados se pueden presentar en distintas formas químicas (especies) dentro del sedimento. Campbell et al., (1988), clasificaron las principales especies químicas de los elementos que pueden encontrarse en un sedimento en los siguientes grupos:

1) Metales adsorbidos: se encuentran ligados por los diferentes mecanismos de adsorción a arcillas, materia orgánica y óxidos hidratados de Fe y Mn.

2) Metales unidos a carbonatos: el modo de asociación más frecuente es la sustitución del Ca y Mg de la superficie mineral o de la estructura cristalina.

3) Metales unidos a óxidos de Fe y Mn: es una fracción poco numerosa, pero puede llegar a concentrar del 10 al 50%, o más, de la carga metálica total del sedimento (Campbell et al., 1988). Ésta fracción puede estar considerablemente enriquecida respecto al resto del sedimento.

4) Sulfuros: la pirita es el sulfuro (detritico o diagénético) más abundante, especialmente en sedimentos marinos, Su importancia como sumidero metálico no está

establecida, pero no parece excesiva, al menos para algunos metales (Jacobs et al., 1985).

5) Metales unidos a silicatos: Según la litología de la zona, estabilidad mineral intensidad de meteorización y selección del material durante el transporte, esta fracción puede tener del 25 al 50% de la carga metálica total de un sedimento terrígeno. El cuarzo y los feldespatos alcalinos son los minerales primarios más significativos en base a su estabilidad, y suelen estar empobrecidos en metales pesados respecto a otros minerales (Levinson, 1974). Normalmente se encuentran asociados a fracciones arenosas (al contrario de los minerales secundarios usualmente asociados a fracciones más finas), y actúan como diluyentes del contenido metálico del sedimento, siendo una de las causas del fuerte efecto que el tamaño de grano del sedimento ejerce sobre la concentración metálica total en el mismo, Loring (1981, 1984).

Para Salomons y Förstner (1984) de los mecanismos, productos y sustratos existentes para el enriquecimiento en sólidos acuáticos hay tres que podemos considerar como principales, y que son los siguientes:

- La elevación del pH y del oxígeno disuelto, que provocan la formación de hidróxidos metálicos, carbonatos y otros precipitados metálicos.
- Alta concentración de materia orgánica en el agua produce solubilización de los minerales por complejación y reducción. La reincorporación de los metales al sedimento implica mecanismos de adsorción, floculación, polimerización y precipitación.
- Los metales son transportados y depositados como constituyentes mayoritarios, minoritarios y traza en minerales detríticos, residuos orgánicos y material residual sólido.

Tanto la coprecipitación con óxidos hidratados de Fe y Mn, como la complejación/floculación con sustancias orgánicas son los mecanismos de unión y sustratos usualmente destacados para sedimentos marinos costeros y de estuario (Edgren, 1977; Förstner y Patchineelam, 1981; Luoma y Bryan, 1981; Luoma y Davies, 1983; Förstner y Salomons, 1980; Plymouth Marine Laboratory, 1988; Luoma, 1990).

De todo lo dicho anteriormente se puede deducir que la concentración metálica de un sedimento no va a depender sólo de la cantidad de metal que entra en el sistema, (Ajmal et al, 1988; Dave y Dennegard, 1994, Kern y Westrich, 1995).

Luoma, (1990) delimitó perfectamente aquellos procesos naturales que definen la concentración metálica de un sedimento, y que son:

- 1) *La química de superficie*: procesos de adsorción-complejación, que en un sistema natural vienen condicionados por los factores siguientes:
  - a) Aportes: Nuevas entradas de metal en formas químicas disponibles para la asociación con el sedimento, se traducen en un aumento de la concentración del metal en el sedimento.
  - b) Granulometría: El área de la superficie por unidad de masa va a influir sobre la densidad de lugares de superficie disponibles para enlazar metales, y por lo tanto sobre la concentración metálica en el sedimento.
  - c) Concentración de componentes del sedimento: Cada componente tiene una capacidad e intensidad enlazantes distintas, por ello la concentración relativa de estos componentes afectará a la capacidad enlazante total del sedimento.
- 2) *Reacciones de oxidación-reducción*: Si el medio es anóxico la distribución metálica entre disolución y material sólido será dominada por los equilibrios de solubilidad. Son menos importantes las reacciones de superficie, y el control de la distribución está menos dominado por la textura y composición del sedimento. En las capas inferiores se produce una reacción de solubilización de algunos metales, y éstos se difunden a capas superficiales enriqueciéndolas (lo que ocurre, por ejemplo, con el Mn, Trefry y Presley, 1982; Shimmiel y Pedersen, 1990).
- 3) *Desadsorción*: Debido a la abundancia de Ca y Mg (potenciales competidores en la adsorción catiónica), en el agua de mar, ésta presenta una elevada fuerza iónica, por lo que se provoca la liberación de metales pesados del sedimento óxico ante un aumento de la salinidad o cambio en las condiciones redox. Las reacciones y flujos en la interfase agua-sedimento están siendo estudiados en la actualidad (Plymouth Marine Laboratory, 1988; Sly y Hart, 1989). Los cambios de salinidad durante la

mezcla estuarina pueden producir la desadsorción, pero la presencia de otros procesos simultáneos (como la formación de nuevo material particulado, aumento de la turbidez, del pH, y la recirculación de los sedimentos), pueden favorecer la readsorción. El balance neto de estos procesos y su reflujo sobre el sedimento se ha logrado en pocas ocasiones (Elbaz-Poulichet et al., 1984; Ackroyd et al., 1987; Gomaa, 1995).

### **I.2.11.3. Suelos de marisma.**

Los suelos de marisma están presentes en todas las partes del mundo a excepción de los desiertos. En las zonas templadas se utilizan grandes áreas de marismas para la producción vegetal.

Son suelos de tal importancia, sobre todo para la producción agrícola y la conservación ambiental, que con periodicidad se celebran congresos y simposiums internacionales donde se ponen en común los trabajos y las técnicas encaminadas a conocer mejor estos suelos y sus problemas y las vías de solución a los mismos (Dent, 1986, Dost y Van Breemen, 1982).

En Sudamérica y Africa grandes superficies con un adecuado potencial productivo están aún sin desarrollar. El clima tropical y la demanda de alimentos, incluyendo el arroz, hacen a estos lugares especialmente atractivos para el desarrollo agrícola.

Los suelos de marisma tienen distintas ventajas e inconvenientes para estos fines. Así pues poseen fácil suministro de agua, no muy alto peligro de erosión y de moderada a alta fertilidad intrínseca. Los mayores inconvenientes radican en dificultades de manejo, salinidad, escaso drenaje, acidez, condiciones reducidas, con riesgo de evolución hacia condiciones sulfatoácidas y, tal vez la más importante, estar sometidos a diferentes acciones antrópicas que, a través de vertidos directos en la

marisma o por descargas en los ríos que en ella desembocan, pueden provocar niveles elevados de sustancias contaminantes.

Los suelos de marisma tienen diversas potencialidades y limitaciones intrínsecas que, independientemente de su localización geográfica, están relacionadas con muchas propiedades que son comunes a todos ellos, como bastante largos períodos de inundación a lo largo del año, influencias mareales, mínima diferenciación de los perfiles, a veces bajo pH, excesivamente arenosos, cierta fertilidad y bastante susceptibilidad a la recepción de agentes contaminantes a causa de manejos inadecuados en lugares a partir de los cuales los agentes nocivos confluyen en la zona.

Aunque en las marismas pueden existir muy diversos tipos de suelos, los más abundantes son los fluvisoles, los arenosoles y, cada vez mas, los antrosoles; siendo la presencia de estos últimos debida principalmente a la acción del hombre, sobre todo mediante rellenos y otro tipo de obras de infraestructura en los estuarios y en la línea de costa.

Los fluvisoles, son suelos con el denominado material flúvico de unos 25 cm de profundidad y sin otros horizontes más que hístico, móllico, ochrico, úmbrico, sálico o sulfúrico.

El nombre de fluvisoles proviene de su localización en llanuras inundadas y en depósitos aluviales. Las condiciones ambientales existentes durante el proceso de sedimentación, dan como resultado una estratificación del material de partida de los suelos aluviales. Ésta es una de las principales características que permiten distinguir a estos suelos de otros.

En muchos casos la estratificación puede ser fácilmente detectada a través de la presencia de capas que muestran diferente tamaño de partículas y distinto contenido de materia orgánica. Si los depósitos sucesivos son homogéneos, es más difícil apreciarla. En estos casos, es el contenido de materia orgánica en las distintas capas el que puede revelar el carácter estratificado del sedimento.

Los fluvisoles son pues suelos que reciben materiales frescos a intervalos regulares o los han recibido en un pasado próximo.

Se presentan fundamentalmente en llanuras inundadas de ríos, áreas deltáicas y zonas costeras marinas llanas. Este tipo de suelos se asocia frecuentemente con histosoles, gleysoles y, por las razones antes mencionadas, con antrosoles (Deckers et al, 1998).

Las acumulaciones aluviales costeras pueden contener materiales sulfídicos u horizontes sulfúricos que, al ser drenados, se oxidan pudiendo dar lugar a suelos sulfatoácidos.

Las propiedades más características derivan de que los fluvisoles son suelos jóvenes y muestran una débil diferenciación en horizontes. A veces pueden ocasionar problemas la salinidad y elevados contenidos de sodio. Frecuentemente son ricos desde el punto de vista químico, con un pH próximo a la neutralidad. Un caso especial son los fluvisoles tiónicos (o suelos sulfatoácidos) que contienen cantidades importantes de pirita en la zona subsuperficial (Bridges et al. 1998). Después del drenaje, como ya se ha indicado, la pirita se oxida y comienza el proceso sulfúrico; dando lugar a niveles tóxicos de aluminio libre en la solución del suelo y, en aquellos casos sometidos a la acción de agentes contaminantes que contengan metales pesados, estos se solubilizan, con los consiguientes riesgos de entrada en la cadena trófica.

Desde el punto de vista físico los fluvisoles contienen gran cantidad de agua a causa de la de la capa freática o de la de inundación. Los fluvisoles recientes no están maduros y tienen una baja capacidad productiva porque los tipos de arcilla que presentan tienen poca capacidad de infiltración, mientras que las arenas y limos de las terrazas fluviales son más porosos y tienen elevada conductividad hidráulica. Salvo los tipos tiónicos, los fluvisoles suelen ser colonizados por organismos como cangrejos en ríos y áreas costeras.

Los perfiles de estos suelos presentan horizontes óchricos, móllicos, úmbricos o hísticos que pueden caracterizar la zona superficial, pero están ausentes otros rasgos de diagnóstico distintos del horizonte sulfúrico. Muchos fluvisoles tienen una elevada capa freática y poseen propiedades gleycas, también pueden ser calizos o presentar un horizonte sálico.

La distribución geográfica está relacionada con aquellos lugares de depósito en ambientes acuosos. Existen tres situaciones donde el material fresco es añadido continuamente a partir de sedimentación por el agua, son los alrededores de ambientes fluviales y lacustres, los ambientes marinos y las zonas costeras como marismas y deltas.

Los fluvisoles están pues en todos los continentes bajo todas las condiciones climáticas. Se presentan principalmente, como ya ha sido indicado, en llanuras aluviales, deltas y, a lo largo de la parte superior de los cauces de los ríos aparecen confinados en remansos.

En depósitos marinos, se encuentran en barreras, estuarios y zonas bajas que bordean terrenos mas elevados. Los fluvisoles ocupan alrededor de 350.000.000 de hectáreas en el mundo, pero con una distribución irregular en los distintos continentes. Amplias zonas están situadas en los grandes deltas de ríos como el Ganges, Mekong, Missisipi, Nilo, Rio de la Plata, Pon, Rhin, etc., otras en el entorno de lagos o ríos (cuenca del Amazonas, del Ganges, norte de Argentina, etc.), y también en zonas costeras bajas, como Sumatra y Java, etc. Los fluvisoles tónicos se presentan asimismo en zonas costeras bajas del sudeste asiático, este africano y a lo largo de la costa nororiental de Sudamérica.

Muchos procesos de edafogénesis, como la formación del horizonte superficial por acumulación de materia orgánica, no son característicos de los fluvisoles. Estos suelos jóvenes muestran una débil, o ninguna, evidencia de meteorización y formación de suelo por debajo de los primeros 25 cm superficiales, excepto una posible gleyficación. La saturación de agua permanente o estacional causa condiciones



anaerobias recurrentes y baja o nula actividad biológica; tendiendo así a preservar la naturaleza estratificada de los depósitos originales. Consecuentemente, las mas importantes conexiones de los fluvisoles son con otros suelos débilmente desarrollados: *cambisoles*, *regosoles*, *arenosoles*, *leptosoles*, *gleysoles* y *solonchaks*.

A lo largo del tiempo, cuando los efectos de los agentes edafogenéticos como animales del suelo, raíces, procesos repetidos de inundación y drenaje, etc. han actuado, puede desarrollarse un horizonte cámbico. Ello implicará la transformación del *fluvisol* en un *cambisol* o *gleysol*; dependiendo de las condiciones de drenaje.

En cuanto al uso y manejo de este tipo de suelos, es necesario destacar que muchas llanuras aluviales tienen una vegetación natural característica, por ejemplo en zona tropicales costeras hay manglares y otra vegetación halófila.

Los fluvisoles se usan muy ampliamente para cultivos o pastos. Son frecuentemente fértiles pero es preciso controlar el agua, por polders, diques o drenaje. Es preciso tener especial cuidado con las condiciones de oxidación posteriores al mismo en los fluvisoles tínicos, por los contenidos elevados, y tóxicos, de aluminio y de otros metales pesados que pudieran haberse incorporado a estos suelos y que, cuando se drenan, se solubilizan y movilizan.

En el sudeste asiático muchos fluvisoles se utilizan para cultivo de arroz, y estos suelos se drenan y casi secan durante algunas semanas al año (Driesen y Dudal, 1991). Por ello hay que cuidar las condiciones redox ya que pueden causar problemas de toxicidad a causa de la oxidación. Durante el periodo seco debe estimularse la actividad microbiológica para promover la mineralización de la materia orgánica y el aporte de nutrientes y también deben controlarse los niveles de metales potencialmente tóxicos.

En definitiva la presencia de suelos sulfatoácidos u horizontes sulfúricos, limita los cultivos agrícolas, aunque su uso para pastos está muy extendido. Pero, sea cual sea su destino, aún para espacios deportivos o de ocio es preciso controlar

fundamentalmente los procesos de drenaje por el riesgo de contaminación que comportan.

Los arenosoles son suelos con la característica fundamental de su naturaleza arenosa, pueden no tener otros horizontes de diagnóstico que un ócrico o un álbico. Carecen de estructura o está muy poco desarrollada. Son muy permeables y tienen una rápida infiltración, elevada conductividad hidráulica y baja capacidad de retención de agua. Existe un amplio rango de variación en el contenido de materia orgánica y nutrientes. La capacidad de intercambio suele ser baja y el pH y la saturación de bases, muy variables.

Los arenosoles están muy ampliamente distribuidos en el mundo, pero los del tipo de los estudiados en este trabajo, no son los que ocupan gran parte de los desiertos, sino los formados en arenas marinas, litorales y lacustres en playas, estuarios y deltas. En éstos, los materiales de partida son generalmente rocas erosionadas de grano grueso, principalmente arenisca, cuarcita y granito.

Los arenosoles se presentan en lugares de formación antigua y reciente y pueden estar asociados a muy escasa vegetación.

Los arenosoles asociados con playas y otras zonas de depresión se relacionan con una importante variedad de suelos, como *regosoles*, *calcisoles*, *leptosoles*, etc.

El mayor problema para el uso de estos suelos costeros es su vulnerabilidad a la erosión, su pobreza en bases, su escaso contenido de materia orgánica y su baja capacidad de retención de agua, así como posibles problemas de salinidad, por lo cual la principal función del hombre es preservarlos como lugares de ocio, evitando su degradación, mediante la implantación de una vegetación que impida o dificulte la erosión y evitando que sean receptores de sustancias contaminantes.

Los antrosoles son un grupo de suelos introducido en 1988 (FAO, 1988), que comprende a aquellos en los que la actividad humana ha dado lugar a una profunda

modificación de los horizontes o perfiles originales a través de remoción o perturbaciones de los horizontes superficiales, adición secular de materiales orgánicos y de otros tipos, etc. El sistema de clasificación americana aun no reconoce un orden separado, sino que está en el nivel de subgrupo (Soil Survey Staff, 1996).

Por lo tanto los antropoles son suelos que han sido transformados por procesos antrópicos de tal intensidad que el suelo original es irreconocible (Porta et al., 1994). Existen muy diversos procesos antrópicos de formación de estos suelos, depósitos diversos, irrigación, aplicación de sedimentos, etc. La influencia humana no se restringe a los horizontes superficiales, aunque en éstos es más intensa.

Las propiedades de estos suelos son tan variadas como los tratamientos sufridos en su formación y tienen diversas características físicas y químicas. En muchos casos poseen elevados contenidos de materia orgánica, cuando los depósitos recibidos son orgánicos y en otros la escasez de materia orgánica es la característica principal (depósitos de estériles, etc.). Algunos poseen adecuadas características físicas y buena actividad biológica, mientras que otros son pobres en nutrientes y casi sin actividad microbiana.

La cantidad de superficie ocupada por estos suelos aumentó rápidamente en los últimos 25 años. Ocupan amplias zonas en el oeste de Europa, sobre todo en lugares próximos a importantes núcleos de población o ligados a zonas industriales o mineras.

Las diversas características de estos suelos no permiten generalizar pautas acerca de su uso. Sin embargo es preciso señalar que, dado su origen, la preocupación fundamental debe ser la de su regeneración si es preciso y la de evitar depósitos que provoquen problemas de contaminación, no solo a estos suelos sino a las zonas adyacentes o influidas por ellos, con especial atención a aguas superficiales y freáticas.

Por ello es necesario cuidar los procesos antrópicos de formación de estos suelos, así como los manejos conducentes a su reutilización y revegetación, con el objetivo prioritario de mantener, y mejorar, si es posible, la calidad ambiental.

Por todo lo anterior, los suelos mas frecuentes en marismas presentan tres tipos generales de problemas: agronómicos, para instalación de infraestructuras y ambientales (Dent, 1986).

1. Los agronómicos se pueden subdividir en distintos grupos:

1. 1. Condiciones para el crecimiento de las plantas: Los fluvisoles, sobre todo los tiónicos poseen propiedades químicas, físicas y biológicas que han sido revisadas exhaustivamente por diferentes autores (Rorison, 1973, Bloomfield y Coulter, 1973).

Los limitantes químicos incluyen:

- efectos directos de la fuerte acidez, incrementando la solubilidad y toxicidad del aluminio y probablemente la del  $\text{Fe}^{3+}$ , manganeso y  $\text{H}^+$ .
- Descenso en la asimilabilidad del fósforo, causada por interacciones con Fe y Al.
- Bajo contenido en bases y deficiencias nutritivas.
- Salinidad.

Bajo condiciones de inundación, la acidez se reduce, pero se crean otros problemas:

- Toxicidad por  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CO}_2$  y ácidos orgánicos.

Los problemas físicos se deben principalmente a la inhibición del desarrollo radicular, estrés hídrico, problemas de porosidad, escasa estructura del suelo y débil drenaje.

Los limitantes para la vida microbiológica son fundamentalmente la inhibición de la toma de nutrientes a partir de la materia orgánica, y además la susceptibilidad a plagas y enfermedades propias de los cultivos bajo estrés.

1. 2. Toxicidades:

- $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{H}^+$ . A valores de pH próximos a 3,5 los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$  inhiben el crecimiento de las plantas. El  $\text{Al}^{3+}$  es el principal catión intercambiable en suelos sulfatoácidos. A valores de pH menores de 4 o 4,5 aumenta su solubilidad. Como además es tóxico a concentraciones de 1 a 2 ppm, porque se acumula en los tejidos radiculares, este es el problema principal de toxicidad en estos suelos.

- $\text{Fe}^{2+}$ . El  $\text{Fe}^{2+}$  es tóxico en suelos inundados. Ponnampetuma et al (1973) indican que con valores de  $9 \text{ mol.m}^{-3}$  se producen problemas graves para cultivos de arroz, aunque existen plantas con diversos grados de tolerancia.
- $\text{HS}^-$ . Esta toxicidad se presenta como consecuencia de la reducción del sulfato. A muy bajas concentraciones en disolución se impide el funcionamiento de las raíces. El sulfhídrico normalmente reacciona con el Fe para dar sulfuro y, al final de la reacción, pirita. La toxicidad se asocia a suelos ricos en materia orgánica y bajos en Fe. Las bacterias responsables de la reducción del sulfato no operan en condiciones ácidas. Así pues, la toxicidad por hidrogenosulfuro se desarrolla a pH inferiores a 5 en suelos con períodos de inundación prolongados.

1. 3. Salinidad. Los suelos asociados a sistemas de marismas suelen poseer un contenido apreciable de sales solubles como resultado de inundaciones prolongadas con agua de mar. Cuando el suelo es permeable estas sales se lixivian. La salinidad persistente se presenta en casos de escaso drenaje; dando como resultado graves problemas para los cultivos.

1. 4. Deficiencia de nutrientes. Estas afectan a la producción de los suelos de marisma, sobre todo sumadas a los factores antes mencionados. La asimilabilidad del fósforo está muy restringida porque es fuertemente adsorbido debido a las formas activas de Fe y Al.

También el complejo de cambio está muy saturado en Aluminio y se presentan deficiencias de nutrientes.

Por otra parte, las condiciones desfavorables para los microorganismos repercuten en la tasa de descomposición de la materia orgánica, siendo el nitrato y el fósforo los principales afectados. Así la fijación simbiótica de nitrógeno, asociada con las leguminosas, está restringida por la acción conjunta de los bajos pHs y la escasa asimilabilidad del fósforo.

2. Los problemas infraestructurales, o de ingeniería, son principalmente la corrosión de metales, dificultad de asentamientos estables debido a la juventud de los suelos y bloqueo del drenaje.

- Corrosión. Muchos metales y aleaciones pueden ser corroídos por la acidez, las sales disueltas y las aguas de drenaje, lo cual causa graves problemas en pilotes y otras estructuras. Además del ataque ácido directo, el hidróxido cálcico se transforma en yeso por la acción del sulfato soluble, lo que implica un aumento de volumen. El yeso reacciona con el aluminato tricálcico formando ettringita ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), lo que da lugar a un extraordinario aumento de volumen y a la reducción drástica de la estabilidad. La corrosión puede ser reducida utilizando cementos sulfatoresistentes, materiales metálicos no corroibles y estructuras con composiciones bituminosas.
- Baja estabilidad. Esto causa problemas para la cimentación de edificios, carreteras y otras construcciones, por lo cual hay que profundizar a capas más estables. Además otro problema estriba en que estos suelos son escasamente colonizados por la vegetación, con lo cual están expuestos a la erosión por viento, lluvia y la acción de olas y mareas.
- Bloqueo del drenaje. Es un problema importante en suelos jóvenes, por lo cual hay que establecer sistemas de drenaje artificiales.

3. Problemas ambientales. Los más importantes problemas son de fuerte impacto ambiental. Los sistemas químicos, físicos y bióticos en estas áreas están relacionados por diversas reacciones. Son interdependientes y variaciones en uno de ellos implican a los demás. Los cambios de uso, por ejemplo de un manglar a un cultivo de arroz, producen modificaciones, a veces irreversibles, en el hábitat natural. Por tanto hay que cuidar, realizando adecuados balances, las tasas de sedimentación y la química del agua en el estuario o delta y la contribución de estos factores a la ecología de la región; incluyendo moluscos, insectos, crustáceos, etc. Los efectos de usos o tratamientos inadecuados en estas zonas causan graves problemas de impacto ambiental. Por ejemplo en el caso de rellenos o drenajes hay que considerar prioritariamente los problemas de empobrecimiento del hábitat de humedales, inconvenientes en la utilización de esos

lugares para ocio, cambios en la sedimentación y erosión, modificaciones en la química del agua y posibilidad de pestes o enfermedades.

- Empobrecimiento del hábitat. El impacto ecológico del drenaje no se reduce al área drenada. Tiene implicaciones sobre la vida en la marisma. Se reducen los productores primarios y son afectados, insectos, peces, moluscos, crustáceos, etc. Es necesario tener en cuenta todos estos factores pues se puede deteriorar la cadena alimentaria.
- El valor para ocio y recreo de las marismas está cada vez más reconocido. Además de tener un indudable valor científico para el estudio de la ecología, y de su valor estético, poseen un gran interés para pesca, cultivos de peces y moluscos, navegación, y ocio. Este último valor en las sociedades modernas adquiere singular importancia y debe preservarse. Muchas veces, debido a la industrialización y a malos manejos, se producen situaciones de deterioro irreversibles.
- Sedimentación y erosión. La vegetación de marisma estabiliza estos lugares y además actúa como fijadora de arcillas y limos que de otra manera permanecerían en suspensión. Por lo tanto los cambios de uso o la eliminación de la cubierta vegetal aumentan considerablemente la erosión y afectan a la sedimentación.
- Contaminación. Los manejos inadecuados de estos lugares causan cambios drásticos en la química del agua y estos son exportados a lugares muy alejados a través del agua de drenaje. Todo ello causa graves problemas en los lugares a los que lleguen estas aguas y, a través del mar, afectan también a la producción de moluscos y peces.
- En estuarios industriales y urbanos los sedimentos contienen residuos de las empresas y poblaciones instaladas en ellos, como cenizas, residuos urbanos e industriales, etc., las aguas contienen metales pesados en cantidades peligrosas que, además, se solubilizan rápidamente y se movilizan en condiciones de acidez.
- Pestes y enfermedades. No hay peligros específicos conectados a este tipo de suelos, pero si existen asociados a los cambios ecológicos en estas zonas. La

mezcla de aguas salinas o salobres con otras con residuos orgánicos da lugar a posibilidades de enfermedades infecciosas.

Por ultimo, es necesario tener en cuenta alternativas de manejo de estas áreas. El manejo del agua es la llave para el del suelo. Las perspectivas futuras no deben reducirse a elegir entre desarrollo o no. Si se escoge lo primero, es muchas veces imprescindible adoptar estrategias que lleven consigo las menores perturbaciones posibles y aplicar sistemas de rehabilitación.

En aquellos casos ya afectados por acciones inadecuadas en tiempos pasados, a veces las acciones de rehabilitación total son excesivamente costosas, pero, al menos, hay que tomar medidas encaminadas a reducir la erosión y lixiviación, disminuir la acidez y la salinidad, si son esos los problemas, y evitar, mediante adecuados sistemas de depuración, el aporte de sustancias tóxicas al ecosistema a través de efluentes residuales, de los ríos o por cualquier otra vía.





## **MATERIAL Y MÉTODOS**



## **CAPÍTULO II. MATERIAL Y MÉTODOS.**

### **II. 1. MATERIAL**

El material de estudio está constituido por 108 muestras de aguas y 194 muestras de suelos y sedimentos de la ría de Ferrol y en la de Cedeira.

Estas muestras corresponden a cuatro puntos de muestreo de aguas en la ría de Ferrol (AF1, AF3, AF4 y AF7), y cinco en el seno de Villarrube (AV1, AV2, AV3, AV4 y AV5); seis puntos de muestreo de suelos en la costa de la ría de Ferrol (SF1, SF2, SF4, SF5, SF6 y SF7) y tres en el seno de Villarrube (SV1, SV3, SV5); cuatro puntos de muestreo de sedimentos en la ría de Ferrol (LOF1, LOF4 y LOF5, de la orilla de la ría, y uno del centro de la ría, LCF4); cuatro en el seno de Villarrube (dos del centro de la ría, LCV1 y LCV5; y otros dos de la orilla de la ría, LOV1 y LOV5).

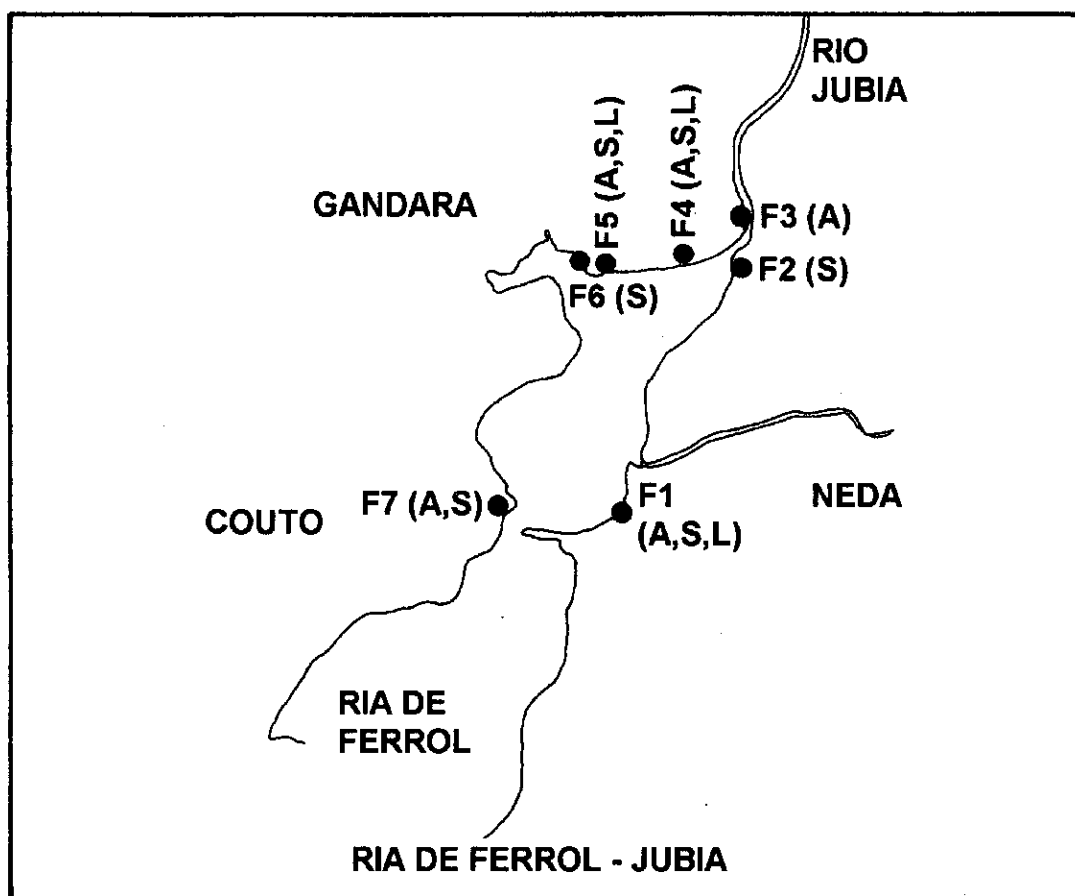
La localización de los lugares de muestreo se representa en los mapas de las figuras 9 y 10 que se corresponden, respectivamente, con la situación de los puntos de muestreo en la ría de Ferrol y en el seno de Villarrube.

En cada uno de los puntos seleccionados, se han tomado mensualmente muestras de la capa superficial (30-35cm.) en el período comprendido entre noviembre de 1994 y octubre de 1995. En las Tablas 9 y 10 se presentan las clases de muestras tomadas en cada uno de los puntos de muestreo seleccionados.

La elección de los puntos de muestreo fue considerada seleccionando aquellos lugares donde se apreció, después de un estudio “in situ”, mayor influencia de fuentes contaminantes y que pueden considerarse más representativas de la situación real de ambas marismas.

**Tabla 9.** Puntos de muestreo seleccionados en la marisma del río Xubia (entre el puente de Xubia y el del Couto).

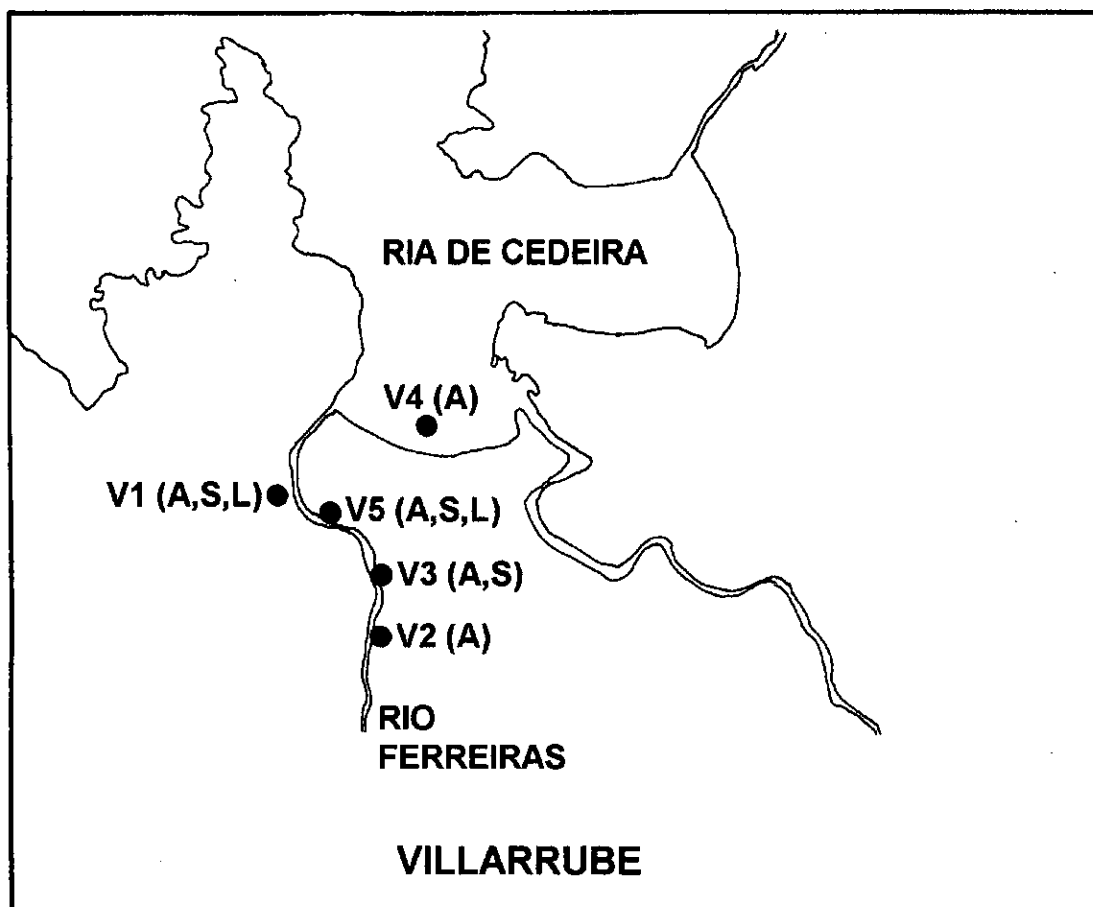
Punto de Muestreo	Denominación del punto de muestreo	Nomenclatura de las muestras tomadas en cada uno de los puntos de muestreo			
		Aguas	Suelos	Sedimentos	
				Centro ría	Orilla ría
FP1	San Nicolás	AF1	SF1		LOF1
FP2	Empedrón		SF2		
FP3	Puente del Xubia	AF3			
FP4	Santa Rita	AF4	SF4	LCF4	LOF4
FP5	Gándara de Altea		SF5		LOF5
FP6	Gándara de Altea		SF6		
FP7	O'Couto	AF7	SF7		



**Figura 9.** Situación de los puntos de muestreo relacionados en la Tabla 9.

**Tabla 10.** Puntos de muestreo seleccionados en la marisma del río Ferrerías.

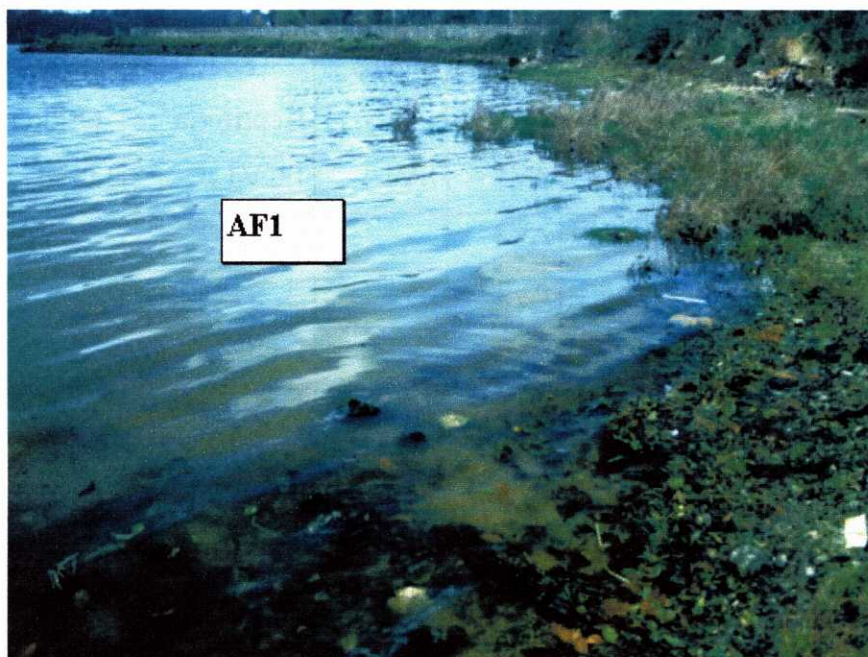
Punto de muestreo	Denominación del punto de muestreo	Nomenclatura de las muestras tomadas en cada uno de los puntos de muestreo			
		Aguas	Suelos	Sedimentos	
				Centro ría	Orilla ría
VP1	Embarcadero de Loira	AV1	SV1	LCV1	LOV1
VP2	Covo	AV2			
VP3	Puente nuevo	AV3	SV3		
VP4	Mar	AV4			
VP5	Xunqueira	AV5	SV5	LCV5	LOV5



**Figura 10.** Situación de los puntos de muestreo relacionados en la tabla 10.

## II. 1.1. Descriptiva de los diferentes perfiles.

### Marisma del río Xubia.



**Figura 11.** Muestra AF1.

### PERFIL SF1



**Figura 12.** Muestra SF1.

## I. Información general acerca del sitio de la muestra.

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	San Nicolás (Neda). Línea de costa (8° 9' 50'' N; 43° 30' 20'' W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Planicie
Forma del terreno circundante:	Plano
Pendiente:	Clase 1
Vegetación:	<i>Chemopodiaceae</i> , <i>Plantago marítima</i> , L., Gramíneas.
Clima:	Marítimo

## II. Información general acerca del suelo.

Material original:	Sedimentos aluviales.
Drenaje:	Clase 3
Humedad:	Seco
Pedregosidad:	clase 3, muy pedregoso.
Evidencias de erosión:	No
Influencia humana:	Vertidos de escombros y basuras próximos

## III. Descripción de los horizontes del suelo.

Horizonte	Prof. cm.	
Au	0-50	Organomineral color pardo 10YR 5/3, abundancia de raíces finas en la zona superficial. Manchas amarillo rojizas de óxidos de hierro Estructura migajosa, ligeramente adherente, ligeramente plástico, muy friable, blando. Abundantes piedras, tamaño gravas, límite difuso con el siguiente horizonte.
Cg	+ 50 cm.	Sedimentos aluviales del marco de la ría.

### PERFIL LOF1



Figura 13. Muestra LOF1.



### **I. Información acerca del sitio de la muestra.**

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	San Nicolás (Neda). Orilla de la ría en bajamar (8° 9' 30'' N; 43° 30' 20'' W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Estuario del río Xubia
Forma del terreno circundante:	Plano
Pendiente:	Clase 0
Vegetación o uso:	Vegetación no visible. Vertidos de basura.
Clima:	Marítimo

### **II. Información acerca del suelo.**

Material original:	Sedimentos fluviales.
Drenaje:	Casi permanentemente inundado por la marea
Humedad:	
Pedregosidad:	Clase 3 , muy pedregoso.
Evidencias de erosión:	
Influencia humana:	Vertidos de escombros y basuras próximos

### **III. Descripción de los horizontes del suelo.**

Horizonte	Prof. cm.	
A	0-20	Arena gruesa orgánogena, color gris oscuro 10YR 4/1, condiciones de reducción alternantes, olor fuerte a SH <sub>2</sub> , casi siempre anegado.
Cg	+20	

### **PERFIL SF2**



**Figura 14. Muestra SF2.**

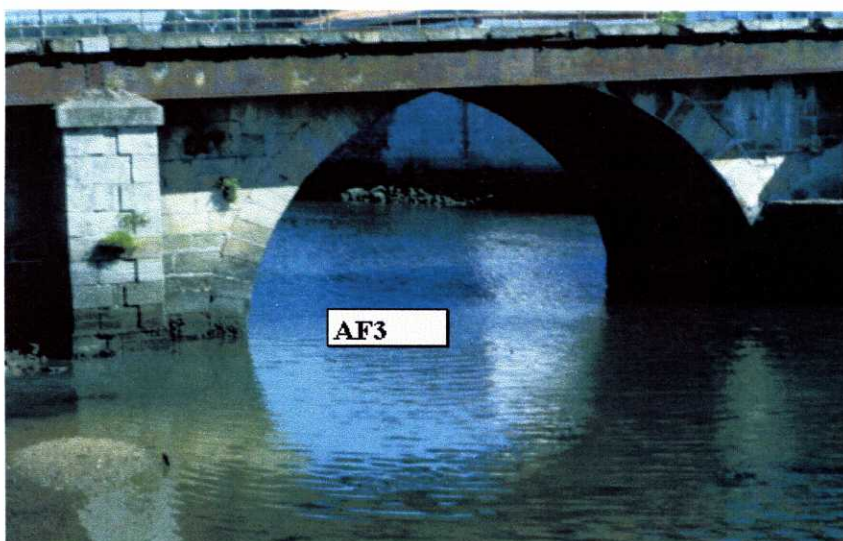
## I. Información acerca del sitio de la muestra.

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Empedrán (Neda). Línea de costa (8° 9' N; 43° 28' W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Planicie
Forma del terreno circundante:	Plano
Pendiente:	Clase 1
Vegetación o uso:	<i>Juncus</i> sp., gramíneas.
Clima:	Marítimo.

## II. Información acerca del suelo.

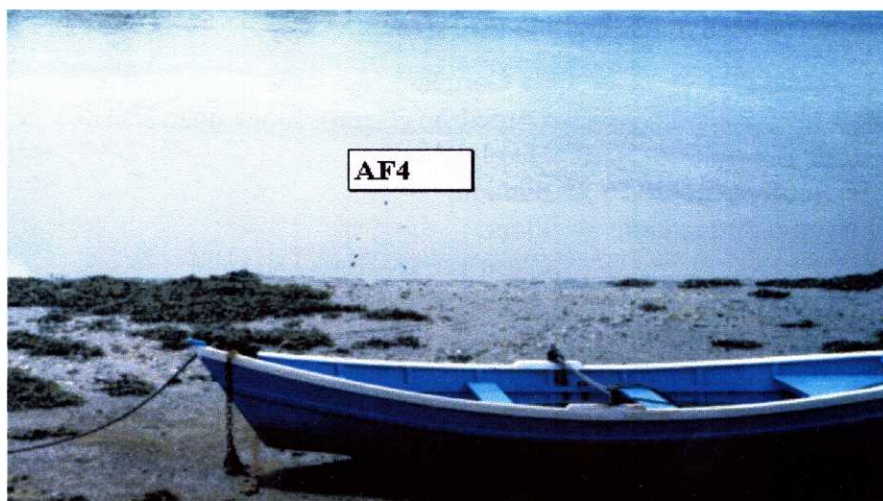
Material original:	Sedimentos aluviales del marco de la ría
Drenaje:	Clase 0
Humedad:	Húmedo
Pedregosidad:	clase 0
Evidencias de erosión:	Erosión hídrica en cárcavas
Influencia humana:	Pequeñas viviendas unifamiliares próximas

Horizonte	Prof. cm.	
A	0-20	Orgánico, color de pardo oscuro a negro 7,5YR 3/2, abundancia de raíces finas, estructura granular fina, ligeramente adherente, ligeramente plástico, friable, blando. Límite neto con el siguiente horizonte.
B	20-110	Mineral, color pardo amarillento 5YR 4/6, estructura prismática mediana, muy adherente, muy plástico, firme, con manchas rojizas de óxidos de Fe, algunas raíces finas y gruesas. Límite brusco con el siguiente.
C	+ 110 cm.	Sedimentos aluviales.



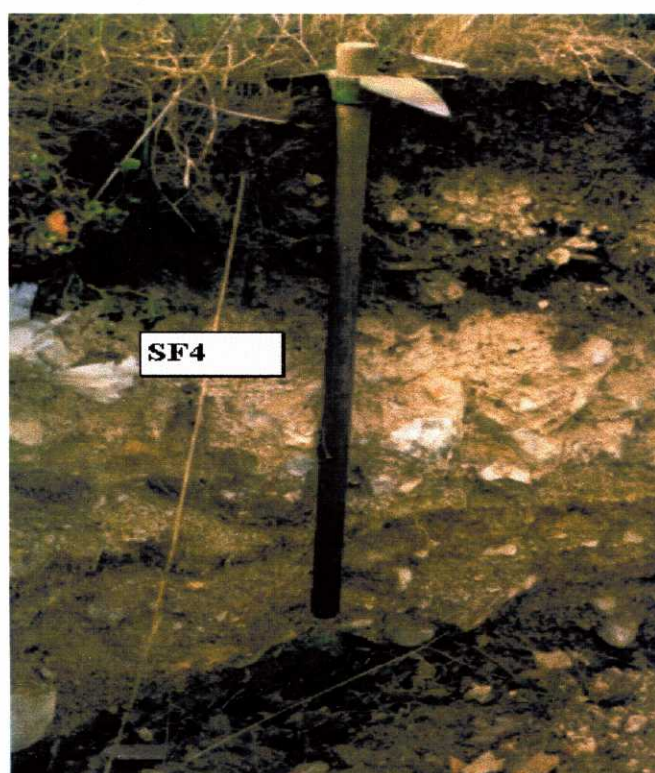
**Figura 15.** Muestra AF3.





**Figura 16. Muestra AF4.**

#### **PERFIL SF4**



**Figura 17. Muestra SF4.**

#### **I. Información acerca del sitio de la muestra.**

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Santa Rita. Narón. (8° 9' 20''N; 43° 31'W)
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Depresión
Forma del terreno circundante:	Plano

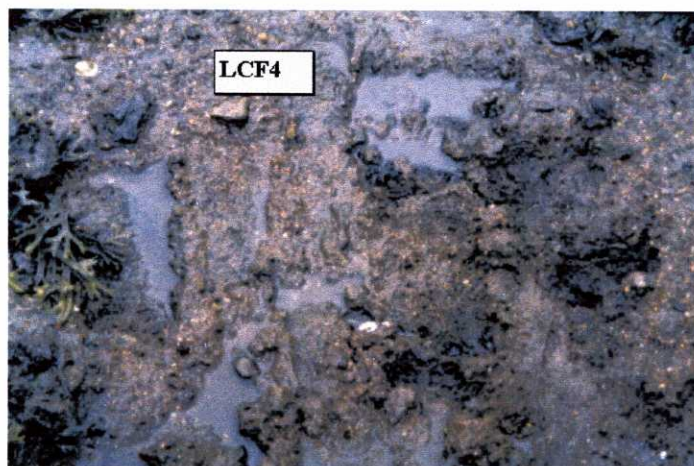
Pendiente: Clase 1  
 Vegetación o uso: *Ulex europaeus*, *Asteraceae*, *Andryala integrifolia*, L.  
 Clima: Marítimo.

## II. Información acerca del suelo.

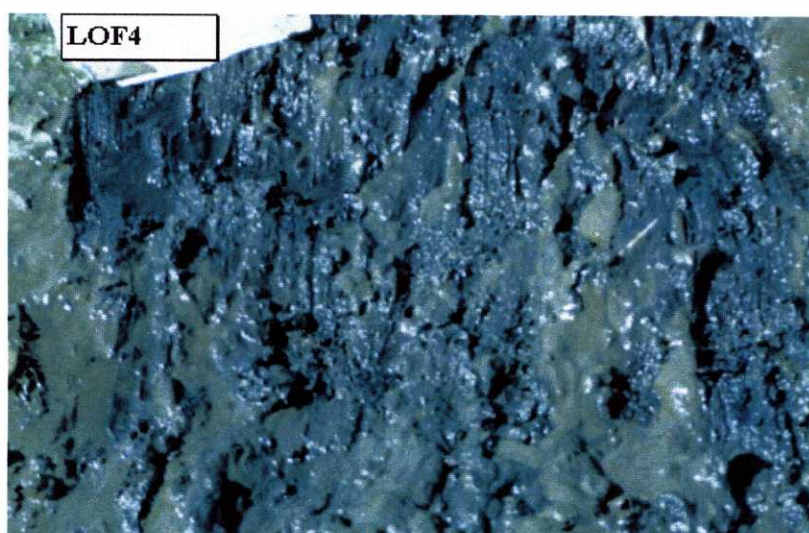
Material original: Sedimentos del marco de la ría y restos del mineral del lavadero antiguo.  
 Drenaje: Clase 4  
 Humedad: Seco  
 Pedregosidad: Clase 2 , pedregoso.  
 Evidencias de erosión: Erosión hídrica, laminar  
 Influencia humana: Próximo a un vertedero de escombros, situado en un antiguo lavadero de mineral de cuarzo.

## III. Descripción de los horizontes del suelo.

Horizonte	Prof. cm.	
Au	0-15	Organomineral, color pardo 7,5 YR 5/4, estructura migajosa, con abundantes raíces finas, suelto, no adherente, no plástico, con algunas gravas de cuarzo, límite difuso con el siguiente horizonte.
B <sub>1</sub>	15-21	Mineral, color pardo muy claro 10YR 7/3. Estructura prismática delgada, ligeramente adherente, ligeramente plástico, friable, abundantes raíces finas. Límite neto con el siguiente.
A/B	21-26	Organomineral con materia orgánica de emigración del horizonte superficial, color pardo 10 YR 4/3. Estructura migajosa, muy abundantes raíces finas suelto, no adherente, no plástico, sin piedras. Límite difuso con el horizonte siguiente.
B <sub>2</sub>	26-66	Mineral, color pardo claro 10 YR 5/3. Con abundantes coluvios subangulares de cuarzo que en la zona inferior llegan a formar una línea de piedra de separación del horizonte inferior. Muy pedregoso. Sin estructura, no adherente, no plástico, suelto, aunque duro y ligeramente cementado en su parte inferior. Pedregoso, con piedras muy abundantes. Límite neto con el horizonte inferior.
BC	66-146	Mineral, muy pedregoso con gran abundancia de gravas subangulares de cuarzo, ligeramente cementadas con la matriz mineral de color pardo amarillento 10 YR 5/4, con manchas rojizas de hematita, duro, estructura prismática gruesa, no adherente, no plástico, friable, muy duro en seco.
C	+ 146 cm.	Sedimentos cementando coluvios de cuarzo.



**Figura 18.** Muestra LCF4.



#### **PERFIL LOF4**

**Figura 19.** Muestra LOF4.

#### **I. Información acerca del sitio de la muestra.**

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Orilla de la ría en bajamar. Santa Rita (Narón). (8° 9' 20''N; 43° 30' 50''W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Estuario del río Xubia
Forma del terreno circundante:	Plano
Pendiente:	Clase 1
Vegetación o uso:	Vegetación no visible
Clima:	Marítimo

#### **II. Información acerca del suelo.**

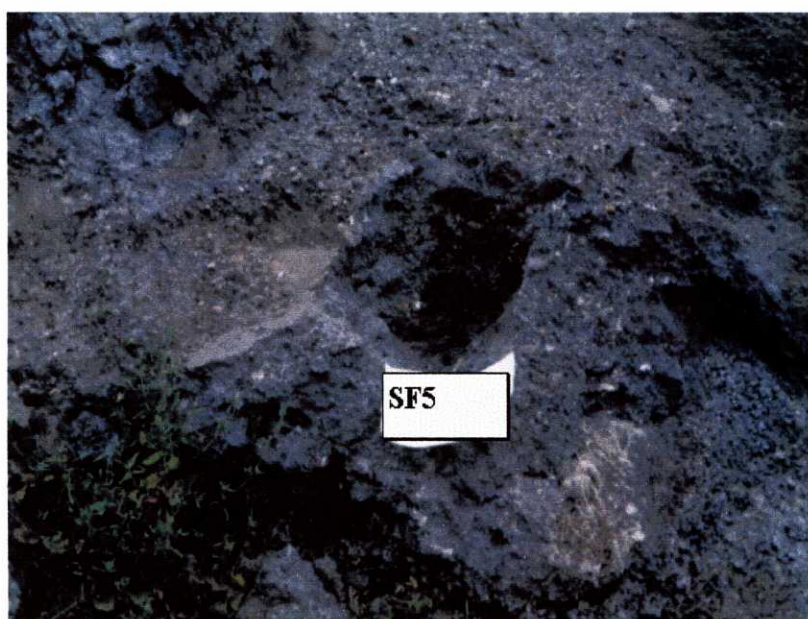
Material original:	Sedimentos fluviales
--------------------	----------------------



Drenaje:	Casi permanentemente inundado por la marea
Humedad:	Encharcado
Pedregosidad:	Abundantes gravas de cuarzo
Evidencias de erosión:	
Influencia humana:	No detectable

### III. Descripción de los horizontes del suelo.

Horizonte	Prof. cm.	
A	0-30	Arena gruesa organógena, color gris oscuro 10 YR 4/1. Olor a sulfhídrico, condiciones de reducción alternantes dependientes de la marea, algunas conchas de moluscos bivalvos.
Cg	+ 30 cm.	Sedimentos fluviales del marco de la ría.



**PERFIL SF5**

**Figura 20.** Muestra SF5.

### I. Información general acerca del sitio de la muestra.

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Gándara de Altea. Narón.(8° 9' 30''N; 43° 30' 50''W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Ligera pendiente cóncava
Forma del terreno circundante:	Plano
Pendiente:	Clase 1
Vegetación o uso:	Vertedero de instalación industrial, gramíneas.
Clima:	Marítimo

## II. Información general acerca del suelo.

Material original:	Restos de escorias de industria metalúrgica, entremezclados y cementados con coluvios de cuarzo.
Drenaje:	Clase 4
Humedad:	Seco
Pedregosidad:	Clase 3, muy pedregoso.
Evidencias de erosión:	Hídrica en surcos.
Influencia humana:	Utilizado en ocasiones para vertidos industriales.

Horizonte	Prof. cm.	
Au	0-20	Organomineral color gris oscuro 10 YR 4/1. Constituido en gran parte por restos minerales procedentes de escorias y cenizas industriales. Abundancia de gravas de cuarzo. Manchas rojizas de óxidos de hierro. Firme, Duro, no adherente, no plástico. Límite difuso con el horizonte siguiente.
B	20-280	Mineral, pardo grisáceo 10YR 5/2. Formado en gran parte por material erosionado procedente de vertidos industriales entremezclado con la matriz del suelo. Abundantes piedras y gravas. Estructura en bloques gruesos. Ligeramente cementado. No adherente, no plástico. Muy firme. Muy duro.
BC	+280	Escorias y coluvios de cuarzo cementados



### PERFIL LOF5

Figura 21. Muestra LOF5.

## I. Información acerca del sitio de la muestra.

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Gándara de Altea. Narón. (8° 9' 30'' N; 43° 30' 50' 'W).

Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Orilla de la ría
Forma del terreno circundante:	Plano
Pendiente:	No visible
Vegetación o uso:	
Clima:	Marítimo

## II. Información acerca del suelo.

Material original:	Sedimentos fluviales.
Drenaje:	Casi permanentemente inundado por la marea
Humedad:	Encharcado
Pedregosidad:	clase 3, muy pedregoso.
Evidencias de erosión:	
Influencia humana:	Vertidos de escombros y basuras próximos

## III. Descripción de los horizontes del suelo.

Horizonte	Prof. cm.	
A	0-50	Arena gruesa orgánogena, color gris oscuro 10YR 4/1, condiciones de reducción alternantes, olor fuerte a SH <sub>2</sub> , casi siempre anegado.
Cg	+50	Sedimentos fluviales

### PERFIL SF6



**Figura 22.** Muestra SF6.



### **I. Información acerca del sitio de la muestra.**

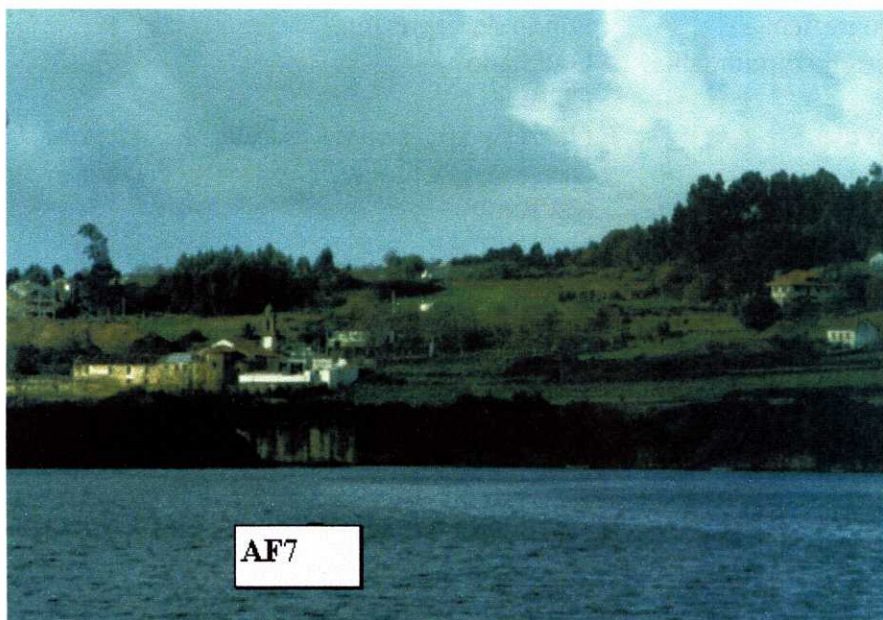
Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Gándara de Altea. Narón.(8° 9' 30'' N; 43° 30' 50' 'W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Ligera pendiente cóncava
Forma del terreno circundante:	Plano
Pendiente:	Clase 1
Vegetación o uso:	Vertedero de instalación industrial, gramíneas.
Clima:	Marítimo

### **II. Información acerca del suelo.**

Material original:	Restos de escorias y vertidos industriales cementados con coluvios de cuarzo y esquistos
Drenaje:	Clase 4
Humedad:	Seco
Pedregosidad:	Clase 3, muy pedregoso.
Evidencias de erosión:	Hídrica en surcos.
Influencia humana:	Utilizado en ocasiones para vertidos industriales.

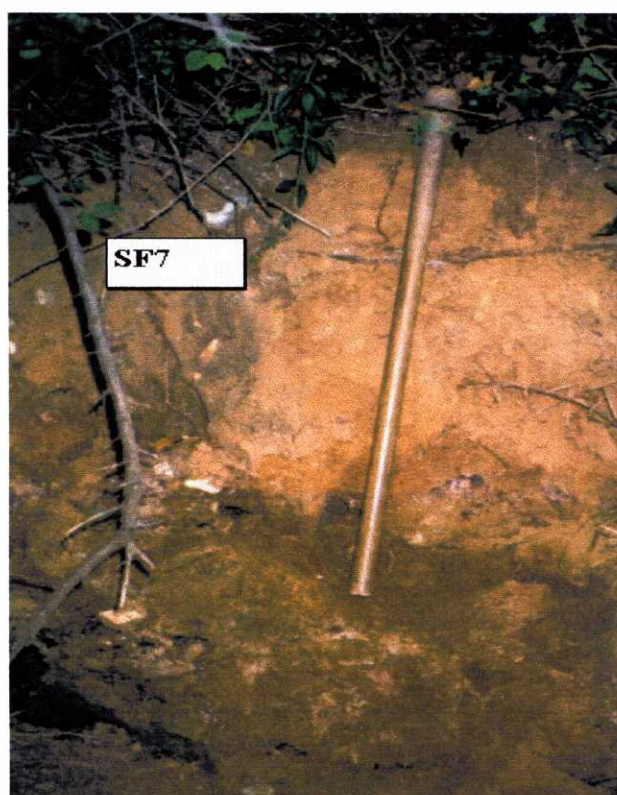
### **III. Descripción de los horizontes del suelo.**

Horizonte	Prof. cm.	
Au	0-10	Organomineral color pardo oscuro 7,5YR 3/2, Constituido en gran parte por restos minerales procedentes de escorias industriales. Abundancia de gravas de cuarzo. Manchas rojizas de óxidos de hierro. Firme, Duro, no adherente, no plástico. Límite difuso con el horizonte siguiente.
B	10-230 cm.	Mineral, pardo rojizo oscuro 5 YR 2/2. Formado en gran parte por material erosionado procedente de vertidos industriales entremezclado con la matriz del suelo. Abundantes piedras y gravas. Estructura en bloques gruesos. Ligeramente cementado. No adherente, no plástico, Muy firme. Muy duro.
BC	+ 230	Cementación de escorias y coluvios de cuarzo y esquistos.



**Figura 23. Muestra AF7.**

**PERFIL SF7**



**Figura 24. Muestra SF7.**

**I. Información acerca del sitio de la muestra.**

Provincia:	La Coruña. .
Ubicación:	O Couto. Municipio de Narón. ( $8^{\circ} 9' 33''\text{N}$ ; $43^{\circ} 30' 52''\text{W}$ ).
Altitud:	Nivel del mar

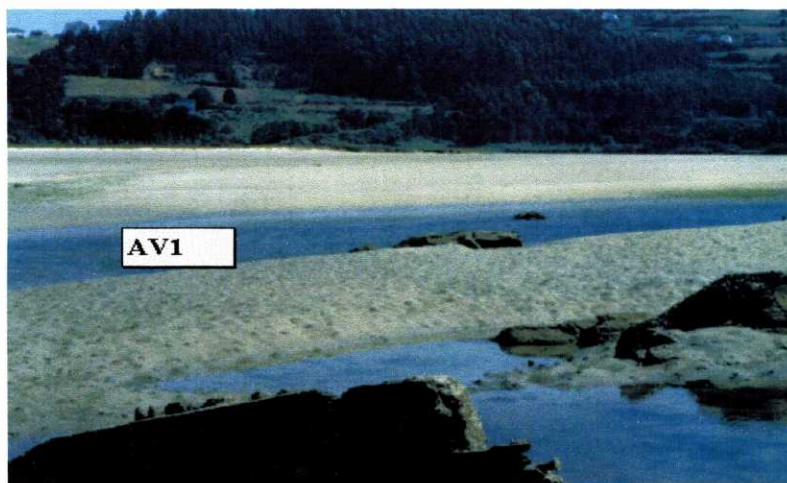
Posición fisiográfica:	Fondo de depresión.
Forma del terreno circundante:	Ondulado
Pendiente:	Clase 3
Vegetación o uso:	<i>Quercus</i> sp., <i>Laurus nobilis</i> , L.; <i>Hedera helix</i> , L.; <i>Salix</i> ; <i>Sonchus</i> , gramíneas.
Clima:	Marítimo

## II. Información acerca del suelo.

Material original:	Esquistos pizarrosos
Drenaje:	Clase 4
Humedad:	Húmedo en su parte superior.
Pedregosidad:	Clase 0
Evidencias de erosión:	Evidencias de erosión hídrica. con surcos y alguna cárcava.
Influencia humana:	Escasa

## III. Descripción de los horizontes del suelo.

Horizonte	Prof. cm.	
A	0-20	Organo mineral, color pardo oscuro 7,5 YR 4/4. débil estructura granular, ligeramente adherente, no plástico, suelto. Abundantes poros finos y gruesos. Abundantes raíces finas. Límite gradual con el siguiente.
Bw	20-120	Color pardo amarillento 10 YR 5/6, moderada estructura prismática, ligeramente adherente, ligeramente plástico, friable, ligeramente duro. Frecuentes poros finos. Algunas manchas amarillo rojizas de óxidos de hierro. Abundantes raíces finas y alguna gruesa, limite gradual con el horizonte inferior.
C	+ 120 cm.	Saprolita de alteración que conserva la estructura de la roca. Color gris 10 YR 6/1. Roca desagregada, con nódulos y manchas de óxidos de Fe y Mn en su parte superior.



**Figura 25.** Muestra AV1.



## PERFIL SV1



**Figura 26. Muestra SV1.**

### **I. Información acerca del sitio de la muestra.**

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Embarcadero de Loira. Villarrube. (8° 5' N; 43° 38' 20'' W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Pendiente cóncava
Forma del terreno circundante:	Fuertemente ondulado
Pendiente:	Clase 4
Vegetación o uso:	Repoblación forestal, en las proximidades, de <i>Eucalyptus globulus</i> , con sotobosque de <i>Rubus</i> sp, <i>Pteridium aquilinum</i> y algunas gramíneas. Esta vegetación del sotobosque es la que soporta el perfil, sin ninguna especie arbórea.
Clima:	Marítimo

### **II. Información acerca del suelo.**

Material original:	Anfibolitas
Drenaje:	Clase 2
Humedad:	Húmedo en su totalidad
Pedregosidad:	Clase 1, piedras.
Evidencias de erosión:	Erosión hídrica de tipo laminar.
Influencia humana:	Repoblación forestal.

### III. Descripción de los horizontes del suelo.

Horizonte	Prof. cm.	
A <sub>00</sub>	0-3	Material vegetal parcialmente descompuesto, restos de <i>Pteridium aquilinum</i> y <i>Rubus</i> sp. Muy poroso, suelto, sin estructura. Limite neto con el siguiente
A <sub>1</sub>	3-10	Organomineral, rico en materia orgánica. Color pardo oscuro 7,5 YR 4/4(h) y pardo amarillento 10 YR 5/4 (s). Estructura granular fina, ligeramente adherente, ligeramente plástico, muy friable, blando. Abundantes raíces finas, alguna gruesa. Límite neto con el siguiente.
B <sub>w</sub>	10-60	Color pardo amarillento 10 YR 5/6 (h) y pardo muy pálido 10 YR 7/4 (s). estructura migajosa mediana. Adherente, plástico, friable, blando, algunas raíces gruesas. Poros frecuentes medianos y finos. Límite neto.
C/R	+50	Anfibolita escasamente alterada.

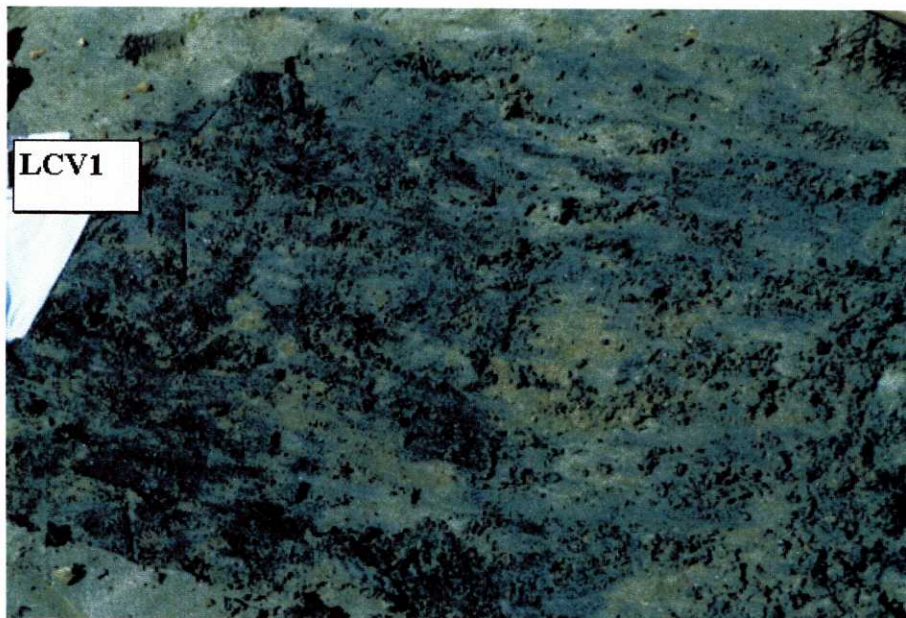
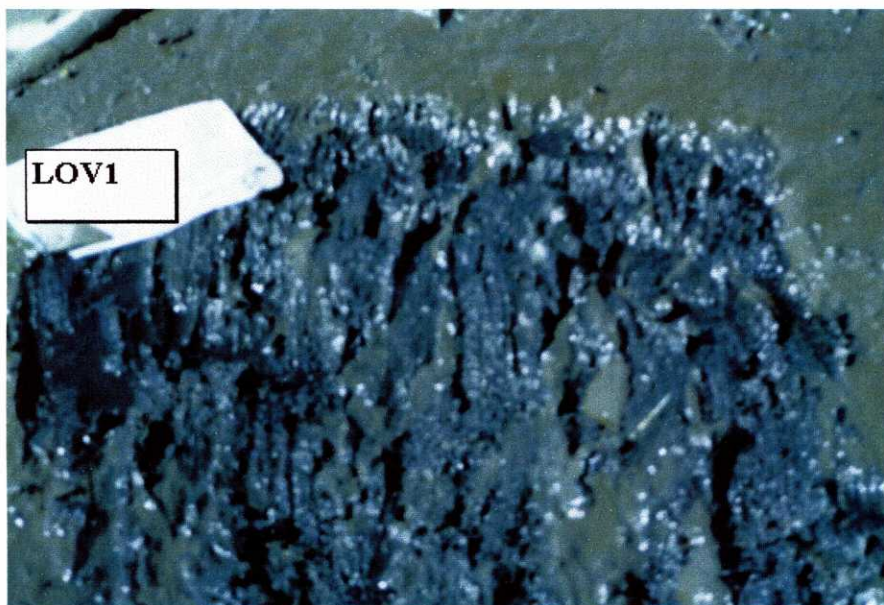


Figura 27. Muestra LCV1.



## PERFIL LOV1



**Figura 28.** Muestra LOV1.

### **I. Información acerca del sitio de la muestra.**

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Embarcadero de Loira. Villarrube.(8° 5' N; 43° 38' 20'' W). Orilla de la ría en bajamar.
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Estuario del río Ferrerías
Forma del terreno circundante:	Fuertemente ondulado
Pendiente:	Clase 1
Vegetación o uso:	Vegetación no visible.
Clima:	Marítimo

### **II. Información acerca del suelo.**

Material original:	Sedimentos fluviales del marco de anfíbolitas de la ría.
Drenaje:	
Humedad:	Encharcado
Pedregosidad:	Sin piedras
Evidencias de erosión:	
Influencia humana:	Afectado ligeramente por las labores, muy escasas, del embarcadero.

### **III. Descripción de los horizontes del suelo.**

Horizonte	Prof. cm.	
A	0-50	Arena gruesa orgánogena, color gris oscuro 10YR 4/1, condiciones de reducción alternantes, olor fuerte a SH <sub>2</sub> , casi siempre anegado.

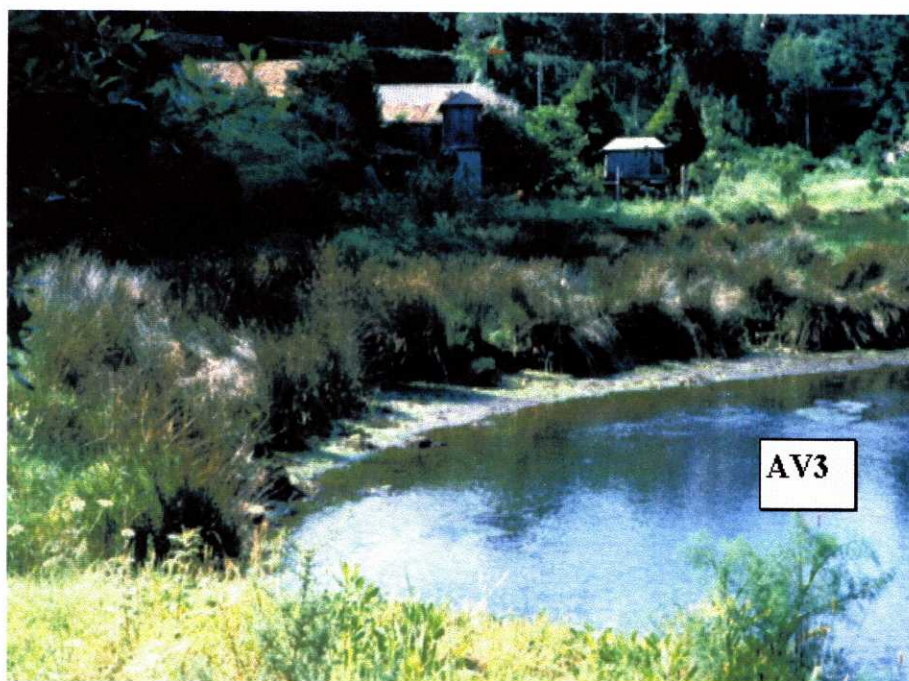
C

+ 50 cm.

Sedimentos fluviales



**Figura 29.** Muestra AV2.



**Figura 30.** Muestra AV3.



### PERFIL SV3



Figura 31. Muestra SV3.

#### I. Información acerca del sitio de la muestra.

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Carretera C 646, km. 23. Villarrube. (8° 04' 45''N, 43° 38' 08'' W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Ligera pendiente cóncava, contigua al comienzo de la desembocadura del río Ferrerías, iniciándose el estuario.
Forma del terreno circundante:	Fuertemente ondulado
Pendiente:	Clase 2
Vegetación o uso:	<i>Juncus</i> sp., <i>Ulex</i> , sp.; <i>Anetum foeniculum</i> , <i>Rumex</i> , <i>Lihrum</i> , Umbelíferas, gramíneas
Clima:	Marítimo.

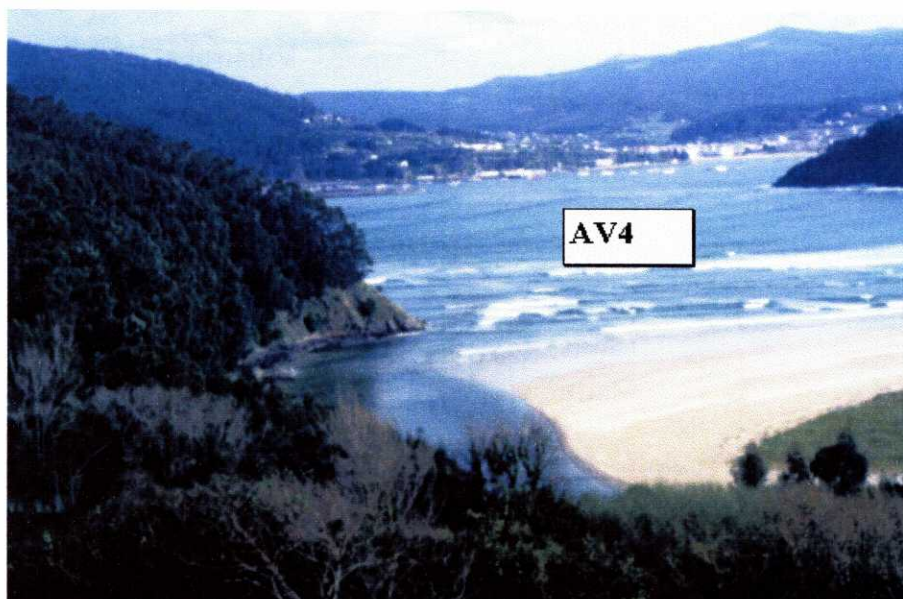
#### II. Información acerca del suelo.

Material original:	Anfibolitas
Drenaje:	Clase 2
Humedad:	Húmedo
Pedregosidad:	Clase 1. Piedras
Evidencias de erosión:	Erosión hídrica. laminar.
Influencia humana:	Repoblación forestal de <i>Eucaliptus glóbulus</i> en las proximidades

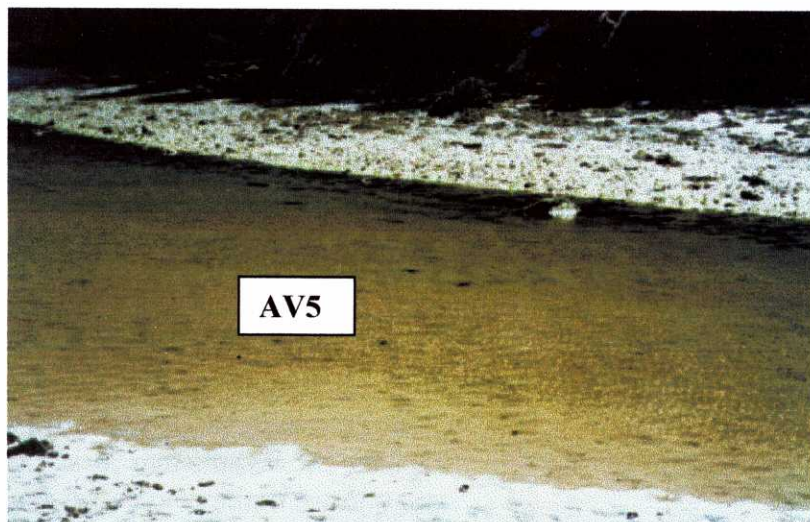


### III. Descripción de los horizontes del suelo.

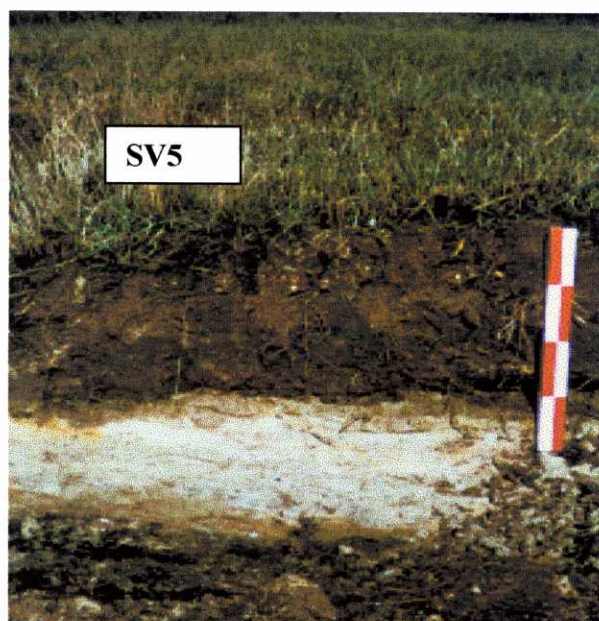
Horizonte	Prof. cm.	
A	0-15	Organomineral, rico en materia orgánica, color de pardo oscuro a negro 10 YR 2/1 (h) y 7,5 YR 4/4 (s). Débil estructura migajosa fina, ligeramente adherente, no plástico, suelto, algunas piedras subangulares del material original y coluvios de cuarzo, abundancia de raíces finas y de poros. Limite neto con el siguiente horizonte
Bw	15-35	Pardo amarillento 10YR 5/6 (h) y pardo muy pálido 19YR 7/6 (s). Moderada estructura granular, ligeramente adherente, ligeramente plástico, blando, poros frecuentes finos y medianos. Numerosas manchas rojizas indicativas de óxidos de hierro. Abundantes piedras angulares de anfíbolita y, redondeadas, de cuarzo que se acumulan en la zona inferior del horizonte, constituyendo una línea de piedras que le separa del horizonte inferior.
C	+ 35 cm.	Saprolita de alteración. Anfíbolita desagregada, conservando la estructura de la roca original. Color pardo amarillento 10 YR 5/6 (h) y pardo muy pálido 10 YR 7/4 (s)



**Figura 32.** Muestra AV4



**Figura 33. Muestra AV5.**



**PERFIL SV5**

**Figura 34. Muestra SV5.**

**I. Información acerca del sitio de la muestra.**

Provincia:	La Coruña. .
Ubicación:	Xunqueira, arenal del seno de Villarrube. (8° 04' 50''N; 43° 38' 15'' W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Estuario del río Ferrerías
Forma del terreno circundante:	Llano
Pendiente:	Nula
Vegetación o uso:	<i>Juncus</i> , sp., gramíneas.



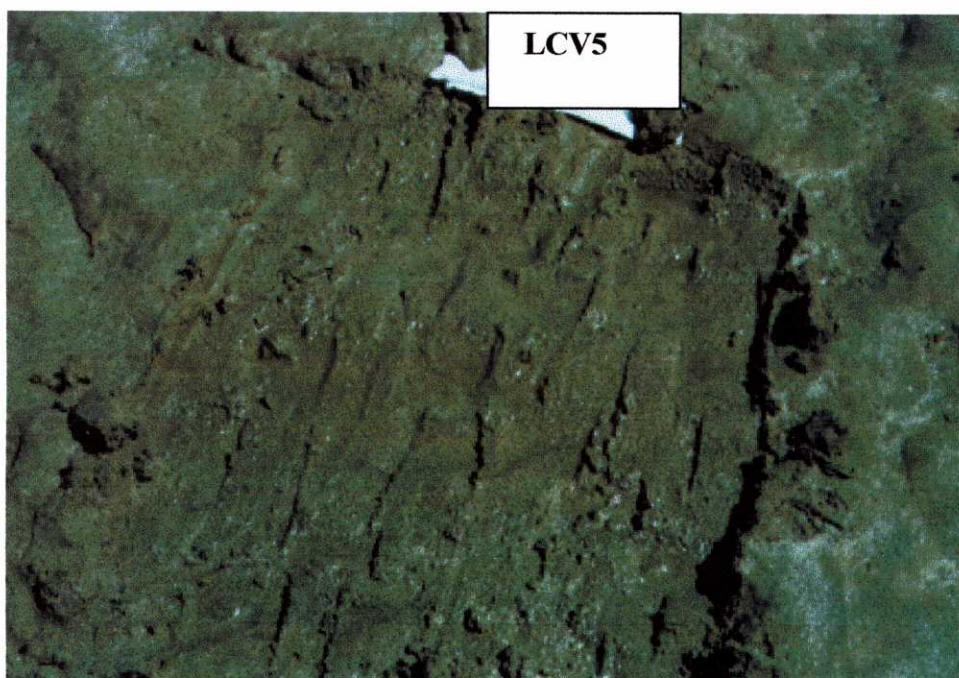
## II. Información acerca del suelo.

Material original:	Marco de anfíbolitas
Drenaje:	Clase 2.
Humedad:	Inundado por las mareas.
Pedregosidad:	Nula
Evidencias de erosión:	Erosión hídrica y eólica
Influencia humana:	Nula

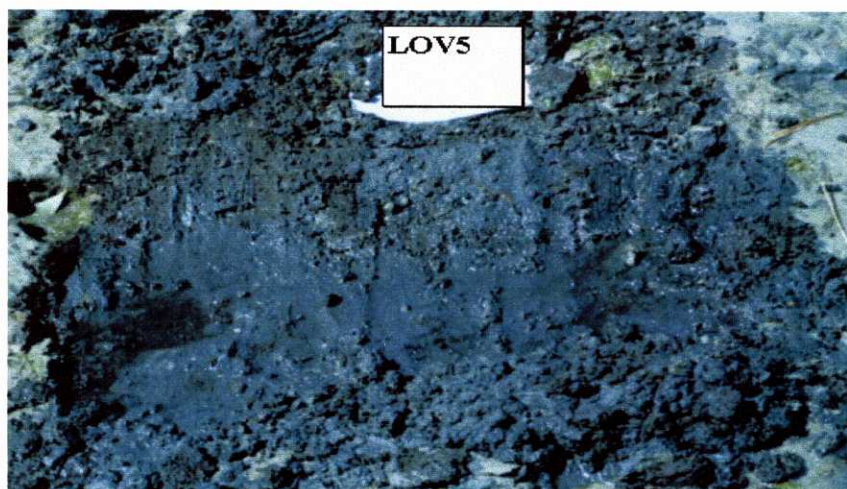
## III. Descripción de los horizontes del suelo.

Horizonte	Prof. cm.	
A	0-20	Orgánico, color pardo rojizo claro (2,5 YR 6/4), arenoso, compacto, plástico. Abundantes raíces, en los canales de las mismas orlas de óxidos de hierro gelatinosas, límite neto con el siguiente.
Cg	+ 20 cm.	Arena fina bien calibrada, canales de las raíces llenos del material del horizonte superior, orlados de color ocre rojizo ( 7,5 YR 6/6), húmedo, protegido del arrastre de las mareas por el horizonte anterior que avanza sobre él en forma de visera. Condiciones de reducción causadas por las mareas.

Marco del estuario                      Anfíbolitas.



**Figura 35.** Muestra LCV5.



**PERFIL LOV5**

**Figura 36.** Muestra LOV5.

### **I. Información acerca del sitio de la muestra.**

Provincia:	La Coruña
Ubicación:	Ría de Cedeira, seno de Villarrube. (8° 04' 50''N; 43° 38' 15'' W).
Altitud:	Nivel del mar
Posición fisiográfica:	Estuario del río Ferrerías. Orilla de la ría en la bajamar.
Forma del terreno circundante:	Llano
Pendiente:	Nula
Vegetación o uso:	No visible
Clima:	Marítimo

### **II. Información acerca del suelo.**

Material original:	Marco de anfíbolitas
Drenaje:	Inundado casi permanentemente por la marea
Humedad:	Húmedo
Pedregosidad:	Nula
Evidencias de erosión:	Hídrica
Influencia humana:	Nula

### **III. Descripción de los horizontes del suelo.**

Horizonte	Prof. cm.	
A	0-20	Arena organógena, color gris oscuro 10 YR 4/1, moldeable, condiciones de reducción alternantes, atravesado por canales de lombrices de 1 a 4 mm de grosor de trazado vertical, orladas de hidróxido de hierro gelatinoso, color pardo rojizo, olor fuerte a ácido sulfhídrico, permeable y casi siempre anegado, abundancia de conchas.
Cg	+ 50 cm.	Arena blanca bien calibrada, con alguna capa interpuesta de materia orgánica mezclada con arena. Arco de anfíbolitas

## **II.2. DISEÑO EXPERIMENTAL**

### **II.2.1. Diseño de la experiencia.**

Se estudió la morfología y geografía de las dos rías, planificando los puntos de tomas de muestras de aguas, suelos y sedimentos, de modo que fuesen lo más representativos posible de la totalidad de las zonas de estudio delimitadas. Del mismo modo se planificó y diseñó la frecuencia de toma de muestras, así como las mejores fechas y horas para ello, al objeto de que abarcasen y representasen, la totalidad de las zonas que se están estudiando.

A continuación se planificaron los parámetros que interesó determinar en cada una de las clases de muestras, así como se estudiaron y establecieron los procedimientos a utilizar en dichas determinaciones.

Todo lo anteriormente expuesto tiene como objetivo el conseguir que, de los resultados obtenidos en los ensayos realizados a las muestras, se puedan derivar conclusiones sobre el estado actual de las aguas, suelos y sedimentos de ambas rías y las tendencias de la evolución.

### **II.2.2. Recogida de muestras.**

Los tipos de muestras tomados en cada uno de los puntos escogidos para cada ría se encuentran detallados en las tablas 9 y 10.

La recogida de muestras se ha llevado a cabo, mensualmente, desde Noviembre de 1994 hasta octubre de 1995, seleccionándose para la ría de Ferrol siete puntos de muestreo y cinco para la de Villarrube. La localización de dichos puntos de muestreo en las dos zonas de estudio se refleja en los mapas de las Figuras 9 y 10.

Las muestras de aguas se han tomado en recipientes estériles de 2 litros de capacidad introduciendo el recipiente boca abajo en el sentido contrario a la corriente

predominante, y dejándolos llenar de modo que rebose el agua en él antes de llenarse (ASTM D 3370-82). Los análisis a estas muestras se realizan inmediatamente después de tomarlas, no permaneciendo más de 24 horas, (desde el momento de la toma de muestra) en nevera a temperatura entre 4 y 0°C. Los primeros ensayos que se efectuaron fueron los microbiológicos.

Las muestras de suelos y sedimentos se tomaron en los puntos que se han determinado para cada ría, en los lugares señalados que son: centro de la ría (orilla del río), y orilla de la ría, escogiendo para ello la hora que coincide con la bajamar en cada zona como la idónea para la recogida de las muestras, ya que es en este momento cuando la orilla del río o centro de la ría resulta accesible. Se guardaron en bolsas de poliestireno. Los primeros ensayos que se efectuaron a estas muestras fueron los microbiológicos, dejando el resto de la muestra a secar al aire, para que se equilibre su humedad con la presión de vapor de agua de la atmósfera del laboratorio.

### **II.3. METODOLOGÍA ANALÍTICA.**

Los métodos y/o procedimientos de ensayo empleados en las determinaciones analíticas necesarias, para conocer la calidad de las muestras de aguas, suelos y sedimentos tomados durante el desarrollo de este trabajo científico son los siguientes:

#### **II.3.1. Métodos de ensayo para suelos y sedimentos.**

\* Las muestras de suelos recién tomadas se someten a los siguientes ensayos:

**II.3.1.1. Actividad biológica, (respirometría):** Se ponen 10 g de suelo fresco en un recipiente de vidrio de boca ancha, provisto de cierre hermético; sobre el suelo se coloca un vaso de precipitados de 30 mL con 10 mL de hidróxido sodio 0,1 M. Se prepara un testigo idéntico, pero sin suelo, que se empleara como blanco de la valoración. Se cierra el recipiente y se deja en incubación a 28 °C durante 7 días; después se añaden al vaso 5 mL de cloruro bórico al 20 % (m/v) dos gotas de timolftaleína al 0,2 % y se valora con ácido clorhídrico 0,2 M. (Gutián y Carballas, 1976).

La cantidad de sosa carbonatada es igual a la diferencia entre la sosa valorada en el testigo y el suelo. La actividad respiratoria se expresa en: mg CO<sub>2</sub> /7 días de suelo seco a 110 °C.

**II.3.1.2. Determinaciones microbiológicas (microorganismos/100 g de suelo seco):** Se ponen 25 g de suelo fresco en un frasco de boca ancha, de 750 mL, provisto de cierre hermético, previamente esterilizado. Se añaden 500 mL de agua destilada calidad R.A Tipo I, según ASTM D 1193- 91, previamente esterilizada, se agita y se deja en contacto durante 24 horas; transcurrido ese tiempo, se filtran 4 porciones de 100 mL cada una a través de filtros estériles colocados en embudos Milliflex, los cuales se colocan a continuación sobre los cartones estériles, de las cajas Petri de Milliflex, en los que se ha depositado el medio de cultivo adecuado para el crecimiento de los microorganismos que se quieren determinar; incubándose a continuación a la temperatura adecuada y el tiempo necesario para cada uno de ellos.

Los microorganismos patógenos que se determinan son los mismos que en las aguas, es decir: bacterias aerobias totales a 37 ° C, levaduras y hongos a 37 °C, coliformes totales a 37 ° C y coliformes fecales a 44 °C. (APHA-AWWA-WPCF, 1992: 9215 D, 9222 y 9610).

**\*\*** La muestra de suelo seco al aire, en las condiciones de presión y temperatura del laboratorio, se recoge y guarda, perfectamente identificada, para efectuar en ella el resto de las determinaciones fisico-químicas necesarias para establecer la calidad del suelo, y que son las que a continuación se relacionan:

**II.3.1.3. Análisis granulométrico:** Se ha realizado por el método internacional de análisis mecánico (Gutián y Carballas, 1976) separando las distintas fracciones por su distinta velocidad de sedimentación utilizando la pipeta Robinson. Las texturas se determinaron según USDA (1975).



**II.3.1.4 Humedad (%):** Se pesan 5 g. de suelo seco al aire en un pesasustancias previamente tarado; se coloca en una estufa a 110 °C, dejándolo en ella durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se saca de la estufa y se deja enfriar en un desecador hasta que alcance la temperatura ambiente, se pesa y se repiten las operaciones anteriores hasta que se consiga constancia de peso del pesasustancias. La diferencia de peso antes y después del período de secado indica el contenido de humedad, en tanto por ciento en peso, de la muestra de suelo. (Guitián y Carballas, 1976).

**II.3.1.5. pH.** En agua destilada y en cloruro potásico 0,1 M. En ambos caso se ha utilizado la proporción (agua/suelo) de (1/ 2,5), realizándose la medida con un pH-metro siguiendo la técnica descrita por Guitián y Carballas (1976).

**II.3.1.6. Conductividad y salinidad:** La conductividad se determina en mezclas suelo/agua destilada en proporciones de (1/1) o (1/5), según el contenido de materia orgánica de la muestra.

Salinidad (% de sales en solución): relación entre la conductividad y el contenido de sales en solución en el extracto acuoso (factor de multiplicación = 0,064).

**II.3.1.7. Azufre-sulfato (mg/kg):** Se determinó en su forma soluble y adsorbida. Los sulfatos solubles se extrajeron de dos modos: a) con agua, en relación suelo /agua de (1:2), y b) con una disolución de LiCl 0,1 M, en una proporción suelo/extractante de (1:10), y 10 minutos de agitación (Tabatabai, M.A., Van Brenner, J.M., 1972). Los sulfatos adsorbidos, se extrajeron con una disolución de LiCl 0,1 M, a la que se habían añadido 500 ppm de fósforo (Tabatabai, M.A., Van Brenner, 1972). Los sulfatos adsorbidos netos se obtuvieron restando a los extraídos con LiCl, los sulfatos solubles. En todos los casos se determinaron por turbidimetría con acetato de bario, realizándose la lectura a 420 nm (ANÁLISIS. Métodos oficiales, B.O.E. 29 Agosto 1979, nº 207).

**II.3.1.8. Carbono total (%):** se utiliza el método de Sauerlandt, (Sauerlandt y Beuwecke, 1952), modificado por (Guitián y Carballas, 1976), mediante digestión del suelo, previamente molido, con un exceso de dicromato potásico en medio fuertemente



ácido, valorando con sal de Mohr el dicromato que no ha reaccionado, utilizando difenilamina sulfúrica como indicador.

**II.3.1.9. Materia orgánica total (%):** Se calcula multiplicando el valor del carbono total por el factor de Van Bemmelen 1,724 (Gutián y Carballas, 1976).

**II.3.1.10. Nitrógeno total (%):** Se determinó por digestión Kjeldhal y destilación con arrastre de vapor, utilizando el método de Bremner (1965 b) modificado (Gutián y Carballas, 1976).

**II.3.1.11. Nitrógeno inorgánico (%):** El nitrógeno inorgánico (amoniaco y nitrato) fue determinado según el esquema extracción/destilación propuesto por Bremner (1965 a) con las modificaciones aportadas por Stevenson et al., (1967) y Yonebayashi y Hattori (1980)

**II.3.1.12. Nitrógeno orgánico (%):** Se calculó por diferencia entre el nitrógeno total y el inorgánico.

**II.3.1.13. Fósforo asimilable (%):** Se realiza una extracción con  $\text{NaHCO}_3$  0,5 M según el método de Olsen et al., (1954), recomendado para suelos ácidos por Kamprath (1967) y Kamprath y Watson., 1980. La valoración se realiza por colorimetría del complejo azul fosfomolibdico.

#### **II.3.1.14. Complejo de cambio.**

**II.3.1.14.1. Acidez de cambio y Aluminio de cambio:** Se realiza una extracción del suelo con  $\text{BaCl}_2$  0,3 M, proporción (1:1) (Mehlich, 1978). Posterior valoración de una alícuota del filtrado con  $\text{NaOH}$  0,01 M, hasta  $\text{pH} = 4$  (acidez), y hasta  $\text{pH} = 7$  (aluminio).

Aluminio de cambio (cmol/kg): Se extrae el Al cambiable del suelo sustituyéndolo por  $\text{K}^+$ , mediante el tratamiento de 10 g de suelo seco con 50 mL de  $\text{KCl}$  1M, (5 minutos de agitación, reposo 30 minutos). Se filtra y enrasa a 100mL, con  $\text{KCl}$  0,1 M, y se recoge en recipientes plásticos; se valora con  $\text{NaOH}$  0,01 M, utilizando

fenolftaleína como indicador. Además se realizó una extracción con  $\text{AcNH}_4$  a pH 7, determinando Al en el extracto.

**II.3.1.14.2. Bases de cambio:** En el resto de los filtrados recogidos en cada una de las extracciones del paso anterior, (II.3.1.14.1), se determinaron, por espectrofotometría de absorción atómica, las concentraciones de Ca y Mg, y las de Na y Potasio por espectrofotometría de emisión.

**II.3.1.15. Contenido de elementos asimilables (mg/kg):** Se realizó una extracción con  $\text{NH}_4\text{Ac}$  1M a pH = 7, durante 2 horas. En el filtrado recogido se determinaron por espectrofotometría de absorción atómica los contenidos de, Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Fe, Cr, Cd, Pb,

**II.3.1.16. Contenido total de metales (mg/kg):** se realizó una digestión de 0,2 g de muestra con 6 mL de HF y 4 de una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y HCl (1:3, v/v) añadiendo 5,6 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  para eliminar el exceso de fluorhídrico.

La digestión se realizó en reactores de teflón en un horno microondas CEM MDS 2000. Este proceso se ha efectuado en dos períodos de calentamiento de 10 minutos al 60 % de potencia y 100 psi de presión, separados por uno de enfriamiento de otros 10 minutos. Esto se ha efectuado así ya que se ha demostrado mayor extracción de metales que con una única etapa de calefacción, tal y como han indicado diversos autores (Nakashima et al. 1988).

Los extractos fueron analizados por espectrofotometría de absorción atómica (Varian AA 250 Plus). La calibración se hizo siguiendo las especificaciones del fabricante y empleando el sistema de curva de calibrado con patrones preparados a partir de otros de 1000 mg/kg. (Merck). Los resultados finales se expresan en mg de elemento metálico por kg de suelo y/o sedimento seco.

**II.3.1.17 Cinética de oxidación (cmol de  $\text{H}^+$ /kg suelo seco):** Se analizó la liberación de protones por tratamiento del suelo con agua oxigenada al 15 % (relación

1: 20) a pH = 4,5 durante 48 horas, efectuándose medidas de pH a distintos tiempos (2 min, 30 min, 1,2, 4, 6, 8, 24 y 48 horas), (Urrutia, M.M., 1989).

**II.3.1.18. Control de la eficacia del método de determinación del contenido total de metales:** La eficacia del procedimiento de extracción y análisis del contenido total de metales se controló analizando patrones internacionales de sedimentos de estuarios como el MESS-1 (10 repeticiones para cada elemento) pertenecientes al Marine Analytical Chemistry Standards Program del National Research Council of Canadá (Canadá, Ottawa). El MESS-1 es un sedimento de estuario que proviene del Golfo de San Lorenzo (Canadá) y se caracteriza por una concentración medio- baja de metales, haciendo de estos una herramienta muy apropiada para el control analítico de las muestras de las rías gallegas. (Tabla 11)

**Tabla 11.** Valores certificados de las concentraciones de los metales contenidos en el material de referencia MESS-1, comparados con los valores medios obtenidos a partir de la extracción ácida fuerte

Metal	Concentración del metal, sobre materia seca	
	Certificado	Medido
Fe (% en peso)	3,05 ± 0,17	2,76 ± 0,18
Al (% en peso)	5,84 ± 0,20	5,12 ± 1,02
Mn (mg/kg)	513 ± 25	376 ± 86
Zn (mg/kg)	191 ± 17	199,5 ± 14
Cu (mg/kg)	25,1 ± 3,8	26,2 ± 2,2
Pb (mg/kg)	34,0 ± 6,1	30 ± 1,8
Cr (mg/kg)	71 ± 11	72 ± 5
Cd (mg/kg)	0,59 ± 0,1	4,5 ± 0,57

Los resultados obtenidos son los esperados; elementos potencialmente contaminantes como el Cu y el Zn son recuperados totalmente y el Pb en cantidades superiores al 85 %. Elementos normalmente asociados a fases cristalinas más

resistentes, como el Fe y el Cr, dan una recuperación superior al 90% , y la del Mn es mayor del 70%.

Tan elevada recuperación se debe al uso del HF en la digestión ácida, éste disuelve alguna de las fases más refractarias del sedimento como los silicatos (Brügman y Lange, 1990).

Las diferencias de rendimientos se deben a las distintas abundancias relativas de los elementos en las estructuras cristalinas minerales y en otros compuestos del sedimento (Groot y Zschuppe, 1981).

Los intervalos de confianza se asemejan a los certificados por el NRCC. El análisis del material de referencia, para la mayoría de los elementos, se llevó a cabo paralelamente al de las muestras de sedimento a lo largo de la experiencia realizada, por lo que la variabilidad es la máxima del procedimiento utilizado (cambios de reactivos utilizados, diferencias de instrumental, etc.). Los resultados obtenidos en todos los análisis son la media de tres determinaciones .

**II.3.1.19. Índice de geoacumulación en sedimentos:** Propuesto por G. Müller en 1979, describe este índice siete niveles de contaminación de los sedimentos, por paralelismo a las clases de intensidad de contaminación en el agua del IAWR (International Association of Waterworks in the Rhine Catchment). Dichos niveles de contaminación se relacionan en la tabla 12.

El Índice de Geoacumulación (Igeo) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$I_{geo} = \log (C_n / 1,5 \cdot B_n)$$

Siendo:  $C_n$  = concentración del elemento "n" en el sedimento (menor de  $10^{-6}$ ).

$B_n$  = concentración del elemento "n" en el nivel de fondo.

1,5 = factor conservativo (oscilaciones litológicas de los niveles base)

**Tabla 12.** Índices de Geoacumulación (Müller, 1979).

Igeo	Clase	Intensidad de contaminación
> 5	6	Muy fuerte
4 - 5	5	Fuerte a muy fuerte
3 - 4	4	Fuerte
2 - 3	3	Moderada a fuerte
1 - 2	2	Moderada
0 - 1	1	No contaminada a moderada
0	0	No contaminada

**II.3.1.20. Niveles de fondo:** Los metales pesados presentes en depósitos sedimentarios recientes pueden dividirse generalmente en dos categorías de acuerdo a su origen: litogénicos y antropogénicos; a menudo se simplifica la nomenclatura denominándolos geoquímico y civilizational respectivamente.

En este último grupo se incluyen metales cuya acumulación es resultado de las actividades del hombre e incluye Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb.

Para determinar el alcance de la contaminación de metales pesados en sedimentos de estuario, o río, es de primordial importancia establecer el nivel natural, el nivel “precivilizacional” (Shimp et al, 1971), y restar éste a las concentraciones existentes con el fin de conocer el enriquecimiento total causado por influencias antropogénicas.

Una base comparativa ideal para estudios ambientales debería analizar un gran número de muestras de sedimentos comparables con los depósitos recientes en su distribución textural, composición de material, condiciones de origen y libres de contaminación por el hombre (Förstner y Wittmann, 1981; Salomons y Förstner, 1984). Para algunos autores estos criterios son casi imposibles de cumplir apropiadamente con un único material de referencia (Chester y Voutsinou, 1981; Martincinc et al, 1989).

Han sido discutidas varias posibilidades para establecer niveles de fondo para metales pesados:

- Concentraciones en roca: patrón utilizado en todo el mundo y que satisface los requerimientos básicos; se trata de un valor no contaminado y basado, para la mayor parte de los elementos, en un gran número de muestras analizadas.

Salomons y Förstner, en 1984, seleccionaron para sedimentos contaminados, como base comparativa más apropiada, los datos para esquistos recopilados por Turekian y Wedepohl (1961).

- Sedimentos fósiles de río y lago, teniendo en cuenta factores naturales alóctonos y autóctonos, así como influencias regionales.

- Depósitos recientes de áreas relativamente no contaminadas.

- Testigos de sedimentos datados, que permiten la estimación de los niveles de fondo y el registro de cambios en el aporte de metales a lo largo del tiempo.

La aproximación al problema a partir de estas alternativas presenta dos posibilidades (Hakanson, 1980). Una consiste en fijar un nivel de referencia muy general como esquistos, sedimentos fósiles o valores representativos de la corteza terrestre.

La otra aporta información específica sobre el entorno dado, por ejemplo los testigos datados. En el primer caso se ignoran todas las variaciones locales, en el segundo se subrayan.

La escasa sensibilidad de las referencias generales, frente a las características del material a valorar, hace aconsejable rechazarlas (Prohic y Jurasic, 1989; Luoma, 1990).

Definir un nivel de base a escala regional parece ser una de las soluciones más apropiadas (Grant, 1990; Barreiro, R., 1991), suponiendo que las condiciones hidrológicas y de ambiente químico sean próximas a las del material que se cree contaminado, ello mejorará la sensibilidad en la determinación de la contaminación.

Barreiro, R, (1991) establece un nivel de fondo a escala regional (Rías Gallegas); obtenido a partir de sedimentos, tanto de ría no contaminada como de zonas limpias de rías contaminadas. Este autor compara los niveles de fondo establecido con los valores de otros autores, o publicados para zonas no contaminadas.

Tal como se muestra en la tabla 13, los resultados para Galicia son comparables con las referencias regionales e incluso generales.

**Tabla 13.** Niveles de fondo para concentración total; determinados a partir de referencias generales y regionales/ locales en diferentes partes del mundo.

Metal mg/kg (*) en %.	REFERENCIAS								
	Gali cia	Generales				Regionales			
		(1) Esquistos	(2) Sedimen to Fósil	(3) Sedimen to no con taminado	(4) Corte za	(5) Califor nia	(6) Vene cia	(7) Washi ngton	(8) Estuario Reino Unido
Fe (*)	2,69	4,72	3,23	4,34	4,1	3,5-5,0	1,3	1,2	1,1-1,94
Mn	225	600	960	760	950	295- 462		169	77-417
Co	16	13	16	16	20	4-13	14		6,6-10
Cr	25	60	47	62	100	21-120	18	15	9,9-37
Cu	25	31	51	45	50	2,6-45	17	11	4,2-19
Ni	30	32	46	66	80	2-66	28		7,2-28
Pb	25	20	30	34	14	6-23	38	9	30-39
Zn	100	95	115	118	75	14-126	60	178	25-98
Li	75	66	91	45	20				

- (1) Turekian y Wedepohl, 1961; Wedepohl, 1969.
- (2) Förstner y Müller, 1974.
- (3) Förstner, 1978.
- (4) Bowen, 1979.
- (5) Katz y Kaplan, 1981.
- (6) Donazzolo et al, 1981.
- (7) Schultz et al, 1987.
- (8) Bryan, 1984. Valores estuarios limpios.

### **II.3.2. Métodos de ensayos para aguas:**

Las muestras de aguas recién tomadas, (antes de las 24 horas desde su toma de muestra), según lo especificado en ASTM D 3370-82, se someten a los ensayos siguientes.

**II.3.2.1. Oxígeno disuelto (ASTM D 888-92. Método B) (%):** Se realiza “in situ”, empleando un medidor de oxígeno disuelto WTW, modelo OXI92, provisto de escalas de medición del % de O<sub>2</sub> de saturación o de mg/L del mismo. Se calibra antes de efectuar cada medición.

**II.3.2.2. Densidad (ASTM D 1429-89):** Lectura directa con densímetro ASTM y corrección a la temperatura de 25 °C.

**II.3.2.3. Concentración de iones hidrógeno: pH a 25°C, (ASTM D 1293-84. Rp.1990):** Electrometría. Se emplea un medidor de pH CRISON 2002, con electrodo universal, compensador de temperatura, y precisión de escala de 0,001 unidades de pH. Se calibra con tampones de pH 4,00 ± 0,02 y 7,00 ± 0,02, antes de cada medición.



**II.3.2.4. Conductividad Específica (ASTM D 1125-91):** Electrometría. Se emplea un conductímetro CRISON 525, provisto de célula de conductividad apropiada, varias escalas de lectura, y compensador de temperatura a 25 °C. Se calibra el equipo antes de las mediciones de las conductividades de las muestras con una disolución de cloruro potásico 0,1 M.

**II.3.2.5. Color (DIN 38 404) ( $m^{-1}$ ):** Medida directa de la transmitancia que presenta una muestra de agua, usando células rectangulares de 50 mm, midiendo con un fotómetro SQ 118 de Merck.

**II.3.2.6. Color HAZEN (DIN 53 409) (UHZ):** Medida directa del color que presenta la muestra de agua respecto a la escala de Platino/Cobalto (Hazen, A., 1896) utilizando células de 50 mm, efectuando la medición con un fotómetro SQ 118 de Merck, calibrado para ello.

**II.3.2.7. Turbidez (ASTM D 1889-88a) (UNF):** Medida directa de la intensidad de luz que deja pasar a su través la muestra de agua contenida en célula de 50 mm, frente a la intensidad de luz que dejan pasar disoluciones de Formacina de diferentes concentraciones, empleando para su medición un fotómetro SQ 118 de Merck.

**II.3.2.8. Demanda Química de Oxígeno (ASTM D 1252-88.Met.B) (mg/L):** Basado en la oxidación de una muestra de agua con una disolución de dicromato potásico en ácido sulfúrico, catalizado con sulfato de plata, a 148°C durante 120 minutos. Los cloruros son enmascarados con sulfato de mercurio; las muestras que contengan más de 2.000 mg/L de  $Cl^-$  deben de diluirse con agua destilada antes de iniciar el ensayo. La concentración del exceso de iones dicromato amarillos es determinada a 450 nm, (a 20-40 °C), con el fotómetro SQ 118 de Merck. (Leithe, 1970; Messenger, 1981).

**II.3.2.9. Dureza total (ASTM D 1126-86. Rp.1992) (mg/L de Ca):** Determinación complexométrica. Tomar el volumen de muestra necesario y llevar a

100mL. Añadir unas gotas de negro de eriocromo T, 2 mL de complexón magnesio y 2 de solución tampón amoniacal. Valorar frente a NaEDTA 0,1 M.

**II.3.2.10. Dureza Cálcica y Magnésica (ASTM D 1126-86. Rp. 1992) (mg/L de Ca):** Determinación complexométrica. Tomar el volumen de muestra necesario y llevar a 50 mL. Añadir un 1 mL de hidróxido sódico 1M, y una punta de espátula del indicador (ácido calconcarboxílico en cloruro sódico). Valorar contra NaEDTA 0,01M.

Dureza magnésica (mg/L de Ca): Diferencia entre la dureza total y la dureza cálcica.

**II.3.2.11. Residuo seco (ASTM D 3977) (mg/L):** Desecado a 110 °C de una muestra de agua, y pesada a temperatura ambiente del residuo obtenido.

**II.3.2.12. Materias en suspensión (A.P.H.A.-A.W.P.C.F., 2540 D 1992) (mg/L):** Filtración, a vacío, de 200 mL de muestra a través de dos filtros, superpuestos, Millipore de 0,45  $\mu$ m apareados en peso. Poner cada filtro en una caja Petri, secar a 105 °C durante 1 hora, dejar enfriar en desecador y pesar con precisión de 0,1 mg. El filtro inferior será el blanco.

**II.3.2.13. Cloruros (ASTM D 512-89 Método B) (mg/L):** Determinación volumétrica de la concentración de iones cloruro contenidos en el agua, empleando nitrato de plata al 5‰ (m/v) como agente valorante, y cromato potásico al 5% (m/v) como indicador.

**II.3.2.14. Nitratos (mg/L):** Espectrofotometría de absorción. El ion nitrato reacciona, en medio de ácido sulfúrico concentrado, con un derivado fenólico originando un nitrocompuesto (compuesto de indofenol) de color violeta rojizo. La concentración de ese compuesto se mide a 525 nm utilizando un fotómetro SQ 118 de Merck.

**II.3.2.15. Nitritos (mg/L):** Espectrofotometría de absorción. El ion nitrito reacciona a pH = 2,2 con el ácido sulfanílico para dar ácido 4-diazobencenosulfónico, que forma un colorante rojo violeta con el dicloruro de N-(1-naftil)etilendiamonio (NNEDDC), (Bratton et al., 1939). El empleo de ácido sulfanílico y 1-naftilamina en medio acético, fue propuesto por Ilosvay, M.L., (1889), pero tiene una estabilidad limitada. La mezcla en polvo de ambos compuestos desarrollada por Merck para este ensayo presenta extinción alta, reproducible, lineal y tiempo de respuesta relativamente corto (3 minutos). La concentración del complejo así formado se mide a 525 nm utilizando un fotómetro SQ 118 de Merck.

**II.3.2.16. Amonio (mg/L):** Espectrofotometría de absorción. Basado en la reacción de Berthelot, P., (1859). Se alcaliniza la muestra de agua a pH=13; el ion amonio reacciona, a ese pH, con el hipoclorito para dar monocloramina, que en una reacción catalizada en dos etapas, forma con timol el 2,2'-diisopropil-5,5'-metilindofenol azul (indofenol azul). La concentración de ese compuesto formado se mide a 690 nm empleando un fotómetro SQ 118 de Merck.

**II.3.2.17. Sulfatos (mg/L):** Una vez enmascarados los iones carbonato, el ion sulfato reacciona con el yodato bórico en medio acuoso-orgánico para dar sulfato de bario e iones yodato. El anión yodato forma con tanino un complejo de color rojo pardusco, el cual puede ser determinada su concentración por un método colorimétrico midiendo su concentración a 515 nm, empleando un fotómetro SQ 118 de Merck.

**II.3.2.18. Sílice (ASTM D 859-89) (mg/L):** El Silicio hidrosoluble, (disuelto = reaccionable), se presenta como ácido ortosilícico  $H_4SiO_4$ , y reacciona a pH =1,2 - 1,7, con heptamolibdato amónico para dar ácido  $\alpha$ -silicomolibdico,  $H_4Si(Mo_3O_{10})_4$ , amarillo, a pH=2-4. El ácido fosfomolibdico análogo potencialmente, igualmente formado es destruido selectivamente mediante ácido tártrico. Posteriormente se hace pasar el  $Mo^{6+}$  del ácido  $\alpha$ -silicomolibdico amarillo a  $Mo^{5,6+}$  del ácido  $\beta$ -silicomolibdico de color azul, pH=1-2. (Isaacs, M.L., 1924). La concentración del ácido formado se mide a 650 nm (inflexión de la curva de extinción) empleando un fotómetro SQ 118 de Merck.

Se transforma el resultado obtenido de silicio (mg/L), en el correspondiente valor de Sílice, también en mg/L, multiplicando por el factor 2,14.

**II.3.2.19. Hidrogenosulfuro (mg/L):** Espectrofotometría de absorción. El sulfuro de hidrógeno reacciona con dicloruro de N,N'-dimetil-1-4-fenilendiamonio para dar leucometileno incoloro, el cual se oxida a continuación con el sulfato de hierro (III) para dar azul de metileno (Quentin, y Pachmayr, 1961). El ácido sulfúrico impide las interferencias debidas a los nitritos presentes. La concentración del compuesto formado se mide a 660 nm con el fotómetro SQ 118 de Merck.

**II.3.2.20. Cianuros (ASTM D 2036- Método C) (µg/L):** El ion cianuro forma cloruro de cianógeno con cloro. Con piridina éste reacciona formando dialdehído glutacónico, que condensa con ácido 1,3-dimetilbarbitúrico para dar un colorante violeta de polimetino, (König, W., 1904). Al complejo formado se mide su concentración a 585 nm utilizando un fotómetro SQ 118 de Merck.

**II.3.2.21. Boro (ASTM D 3082-90) (µg/L):** Los boratos con 1,3-dioleno en disolución ácida forman quelatos, que pueden ser selectivamente extraídos con cloroformo y metilisobutilcetona. En el extracto orgánico exento de agua se determina el boro con curcumina en presencia de ácido acético y ácido sulfúrico concentrado en forma de complejo (rosocianina) de color rosa intenso. El complejo formado se mide a 550 nm con el fotómetro SQ 118 de Merck. (Aznarez y Mir, 1984).

**II.3.2.22. Fósforo (Espectrofotometría de absorción) (µg/L):** El ortofosfato reacciona con vanadato de amonio y heptamolibdato de amonio para dar un complejo amarillo anaranjado de ácido molibdovanadatofosfórico. El compuesto formado se mide a 400 nm con el fotómetro SQ 118 de Merck. (Kitson y Mellon, 1944).

**II.3.2.23. Calcio, Magnesio, Sodio (ASTM D 511-93, Método B) (mg/L):** Espectrofotometría de absorción atómica. Poner 25 mL de muestra en un matraz aforado de 50mL, añadir 2 mL de óxido de lantano al 6,5 % (m/v). Enrasar a 50 mL con agua destilada R.A. Efectuar la lectura de la concentración de dichos elementos en

el espectrofotómetro de AA empleando un patrón de los mismos, preparado de modo que contenga la misma cantidad de óxido de lantano que la muestra.

**II.3.2.24. Potasio (ASTM D 4192-93) (mg/L):** Aspiración directa de la muestra de agua sin tratamiento previo, determinación por espectrofotometría de AA de llama.

**II.3.2.25. Determinación de otros metales: Fe, Cu, Zn, Ag, Cd, Ni, Pb y Cr. ( $\mu\text{g/L}$ ):** Se concentra una alícuota del agua problema a un cuarto de su volumen inicial, medir en ella la concentración de cada uno de los elementos citados, por AA de llama frente a los patrones adecuados. Los métodos ASTM específicos, empleados en la determinación de cada uno de los elementos anteriores, son los siguientes:

Hierro. (D 1068-90 Método A)

Cobre. (D 1688-90 Método A).

Cinc. (D 1691-90 Método A).

Plata (D 3866-92 Método B).

Cadmio (D 3557-90 Método A).

Níquel (D 1886-90 Método A).

Plomo (D 3559-90 Método A).

Manganeso (D 858-90 Método A).

Cromo (D 1687-92 Método B ).

**II.3.2.26. Parámetros microbiológicos:** En las muestras de aguas recién tomadas, (ASTM D 3370-82, 1994), se determina el contenido de bacterias aerobias totales a 37°C, coliformes totales a 37°C, coliformes fecales a 44°C, levaduras y hongos, mediante el método Milliflex 100, desarrollado por Millipore, basado en la técnica de filtración por membrana de 100 ml de muestra, (APHA-AWWA-WPCF., 1992: 9215, 9222 y 9610); siembra y tiempo de incubación apropiados para cada microorganismo a determinar.

#### **II.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS.**

Todos los datos se sometieron a una análisis estadístico mediante el programa informático SPSS Versión 7.5.

Se realizaron análisis de varianza (ANOVA) utilizando las distintas fuentes de variación.

También se llevaron a cabo los test de comparaciones múltiples de medias (L.S.D.) en aquellos casos en que aparecieron diferencias significativas. Estos indicarán en que casos se aprecian, o no, diferencias significativas ( al nivel del 95 %) entre los valores hallados para cada variable.

Además se han efectuado estudios de correlación entre las distintas variables estudiadas, considerando dos niveles de significación (0,01 y 0,001) con el objetivo de analizar la posible interdependencia entre ellas.

Las tablas de datos y los resultados del análisis estadístico se presentan en los Anexos II y III, respectivamente.



## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**





## CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

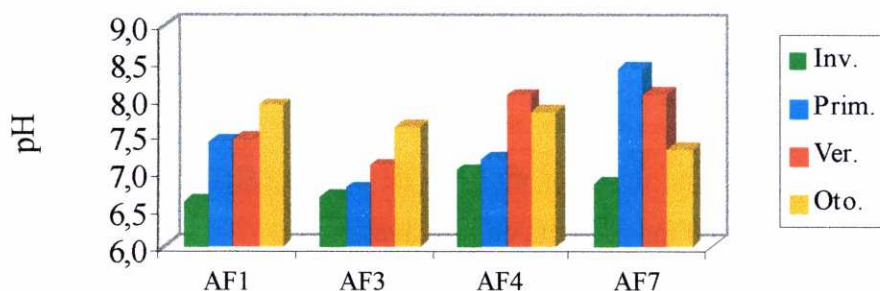
### III.1. AGUAS DE LA MARISMA DEL RÍO XUBIA.

Al comparar las muestras de aguas (AF1, AF4 y AF7), tomadas en diferentes puntos, se aprecia lo siguiente:

#### *Caracteres físicoquímicos:*

El mayor valor de la densidad lo presenta la muestra AF7 en verano, tal y como corresponde al punto en que es mayor el contacto con el agua de mar y donde, por lo tanto, se notará más la influencia de la corriente del reflujo de la marea (Orive et al., 1989). Esta misma muestra presenta también el máximo valor mensual de este parámetro en julio.

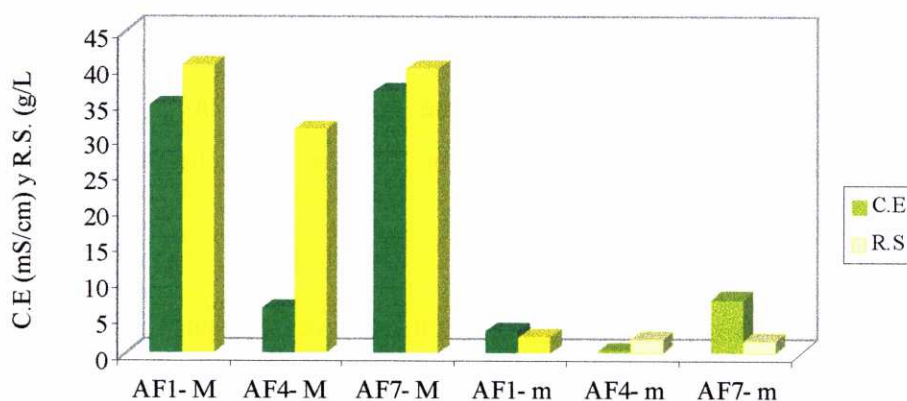
El pH máximo es el de la muestra AF7 en primavera, (Figura 37), debido a que en esa época es mayor la entrada de nutrientes procedentes del océano (Fraga, 1996). El valor mínimo de ese parámetro se detecta en invierno en la muestra AF1, como corresponde a una estación en la que la entrada de nutrientes desde el exterior de la ría es menor (Bayán y Dolz, 1995; Fraga, 1996). Esta última muestra es de una zona en la que la influencia por contaminación antrópica es muy acusada, ya que en ese punto existe un vertedero incontrolado de residuos urbanos. (Figura 11)



**Figura 37.** Variación estacional del pH en la marisma del río Xubia.

La muestra AF1 es la que tiene los valores máximos de residuo seco y de materias en suspensión. Este punto, situado en la margen opuesta al F7, no está sometido a una corriente mareal tan fuerte, pero tiene en sus inmediaciones un vertedero incontrolado de basuras. Debido a ello, el contenido de sales y pequeñas partículas minerales en estado coloidal es mayor, tiene menor transparencia y mayor turbidez tal como ha sido indicado por Russo et al., (1994). (Figura 38)

El valor mínimo de residuo seco lo presenta la muestra AF4, la más próxima a la entrada del agua dulce, en el periodo invernal. (Figura 38)



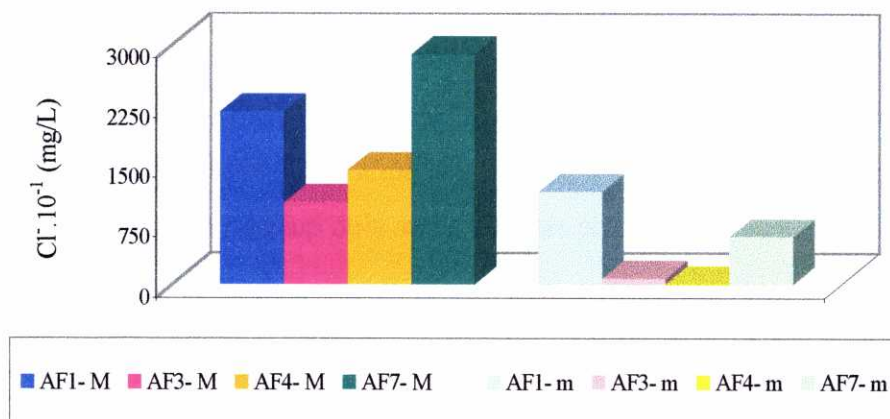
**Figura 38.** Valores máximos (M) y mínimos (m) estacionales de C.E (mS/cm) y R. S (g/L) de las muestras de aguas de la marisma del río Xubia.

También la muestra AF7 es la de mayor conductividad específica en primavera, aunque en verano alcanza un valor muy similar, lo cual demuestra una vez más la influencia que el contacto con el agua de mar ejerce en la calidad del agua de la marisma, y la de la estación climática en este parámetro en las aguas estuarinas (Bayán y Dolz, 1995). (Figura 38 )

La muestra AF7 tiene un valor máximo de dureza cálcica en verano, mientras que los de magnésica y total los presenta en primavera.

Los mínimos se dan en invierno, siendo los valores mayores de estos los de AF4. Ello corresponde a los puntos de mayor y menor contacto con el agua dulce, o lo que es lo mismo a los más alejados o más cercanos a la entrada de la ría (Orive et al., 1989).

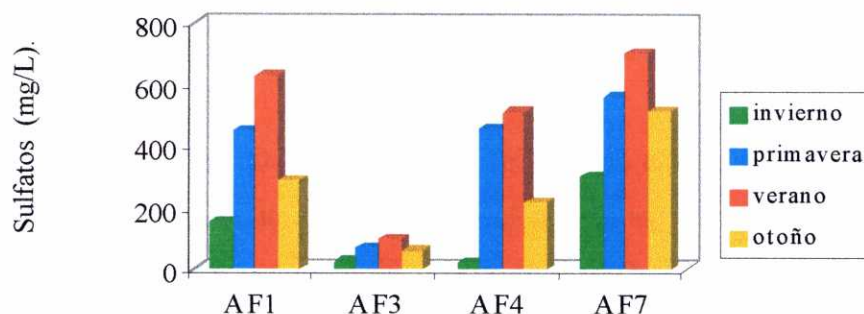
La más alta concentración de cloruros es la de la muestra AF7, en primavera, la de mayor contacto con el agua de mar, mientras que el mínimo corresponde, tal y como cabría esperar, a la más alejada de la entrada de la ría (AF4) y se presenta en invierno; como corresponde a un mayor caudal del agua de río aportado a la marisma en esa época, (Orive et al., 1989). (Figura 39).



**Figura 39.** Contenido máximo (M) y mínimo (m) estacional de  $\text{Cl}^- \cdot 10^{-1}$  (mg/L) de las muestras de aguas de la marisma del río Xubia.

AF7 tiene, también, los valores máximos de sulfatos, e hidrógenosulfuro, aunque no en la misma estación. (Figura 40)

El mínimo en sulfatos lo presenta la muestra AF4 en invierno, tal y como cabría esperar para un agua con mayor aporte de agua dulce por el denominado efecto dilución (Bayán y Dolz, 1995). (Figura 40).

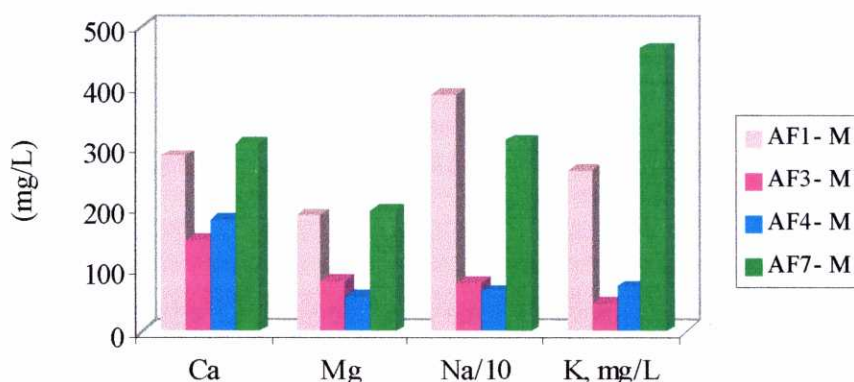


**Figura 40.** Variación estacional de los  $\text{SO}_4^{2-}$  en la marisma del río Xubia.



El valor máximo de sílice es el de AF4, y el mínimo corresponde a AF7, siendo un tercio del anterior. Estas variaciones ratifican que la mayor aportación de sílice al agua de la marisma la realiza el agua de río que entra en ella; así irá quedando depositada en los sedimentos a medida que el agua fluye hacia la desembocadura de la ría. Por ello cuanto más alejada esté el agua de la entrada del río, tanto menor es su contenido de sílice tal y como indica Ganoulis (1991).

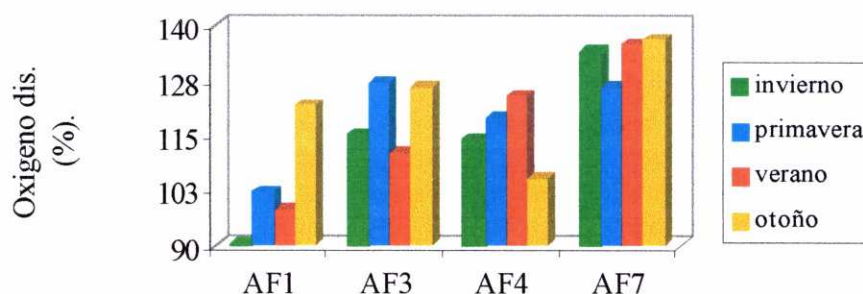
Los máximos contenidos de calcio y magnesio, son los de la muestra AF7 en otoño. Sin embargo los de sodio y potasio, en otoño y primavera en ella, no son los mayores encontrados en las aguas de esta marisma, sino que son los de AF1. (Figura41).



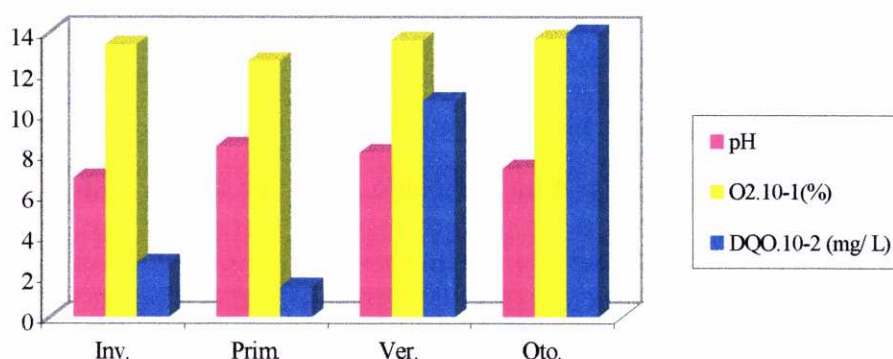
**Figura 41.** Máximos (M) y mínimos (m) contenidos estacionales de Ca, Mg, Na.10<sup>-1</sup> y K (mg/L) de las aguas de la marisma del río Xubia.

### ***Parámetros relacionados con los procesos de degradación natural de la materia orgánica:***

El mayor contenido de oxígeno disuelto y D.Q.O. es el de la muestra AF7 en otoño; lo que está de acuerdo con la existencia de mareas internas en los estuarios (Terriault y Lacroix, 1976; Ganoulis, 1991). Sin embargo, los valores mínimos son los de oxígeno disuelto en F1 y D.Q.O. en AF4. (Figuras 42 y 43).



**Figura 42.** Variación estacional de  $O_2$  disuelto en la marisma del río Xubia.



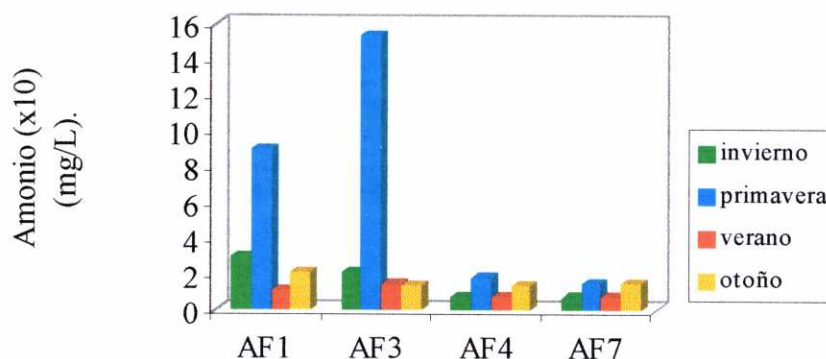
**Figura 43.** Variación estacional de pH,  $O_2$  disuelto  $\cdot 10^{-1}$  y  $D.Q.O. \cdot 10^{-2}$ , en la muestra AF7 de la marisma del río Xubia.

Los máximos de nitratos en las muestras AF4 y AF7 se presentan en la misma estación, otoño, siendo en AF4 el doble que en AF7 y mayor que el de AF1. Ello confirma, una vez más, el origen antrópico de la contaminación (Ganoulis, 1991) y la variación de la concentración de los contaminantes respecto a la distancia al punto de entrada de los mismos (Osman y Dorgham, 1987; Kunishi, 1988).

Así pues, AF1 presenta los valores máximos de amonio, nitritos y cianuros, tal y como corresponde a la zona de mayor contaminación antrópica (Osman y Dorgham., 1987; Ganoulis, 1991). (Figura 44)

El máximo contenido de fósforo es el de AF1 en invierno, seguida del de AF7 en la misma estación, lo cual indica mayor entrada de nutrientes desde el océano, como se

ha puesto de manifiesto en diversos trabajos sobre la eutrofización de estuarios (Meybeck et al 1988; Egborge, 1990).



**Figura 44.** Variación estacional del  $\text{NH}_4^+$  en la marisma del río Xubia.

La mayor concentración de boro corresponde a AF7 en verano, ya que es la que recibe mayor aporte de agua de mar, en ésta se encuentra en forma de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  como componente de su salinidad, con un contenido medio de boro de 4,6 mg/L (Goldberg, 1963).

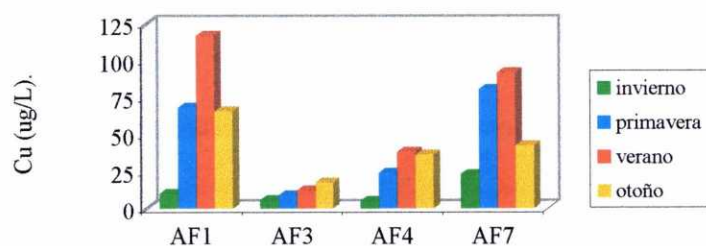
### ***Metales pesados:***

El orden de concentración de los metales en el agua de la marisma, no solo varia en función de la calidad de las aguas residuales que se aportan al río que desemboca en la misma (Ajmal et al., 1988; Biksham et al 1991), sino que además está muy influido por los diferentes emisarios (urbanos e industriales) y por las escorrentías de los terrenos agrícolas o de los bosques más cercanos que se encuentran en todo el perímetro costero y que vierten sus aguas allí. Los máximos encontrados ( $\mu\text{g/L}$ ), y estación en que se presentan, se encuentran en la tabla 14.

Se ha detectado que AF1 presenta los máximos valores de Cu, Fe, Zn y Pb en la misma estación, verano, que es la época de menor caudal, lo cual está de acuerdo con lo expresado por diversos autores (Ajmal et al., 1988; Cabrera et al., 1987; Bayán y Dolz, 1995). (Figuras 45 y 46).

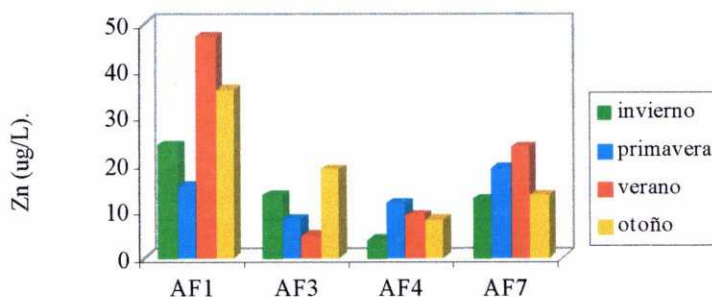
**Tabla 14.** Máximas concentraciones de metales en aguas de la marisma del río Xubia y estación en que se presentan.

Muestra	AF1		AF4		AF7	
	$\mu\text{g/L}$	Estación	$\mu\text{g/L}$	Estación	$\mu\text{g/L}$	Estación
<b>Ni</b>	439,2	Primavera	258,3	Primavera	540,0	Primavera
<b>Fe</b>	432,2	Verano	135,0	Verano	241,7	Primavera
<b>Pb</b>	386,7	Verano	97,5	Primavera	369,2	Primavera
<b>Cu</b>	117,2	Verano	38,3	Verano	92,1	Verano
<b>Zn</b>	47,1	Verano	11,7	Primavera	23,8	Verano
<b>Cr</b>	30,0	Primavera	22,5	Primavera	55,0	Primavera
<b>Ag</b>	25,0	Primavera	27,9	Verano	34,2	Primavera
<b>Mn</b>	22,2	Otoño	45,8	Verano	65,6	Verano
<b>Cd</b>	22,3	Otoño	7,5	Verano	39,7	Invierno



**Figura 45.** Variación estacional del Cu ( $\mu\text{g/L}$ ) en aguas de la marisma del río Xubia.

AF7 contiene esos mismos metales en cantidades significativamente menores que AF1, pero bastante más altos que AF4.



**Figura 46.** Variación estacional del Zn ( $\mu\text{g/L}$ ) en aguas de la marisma del río Xubia.

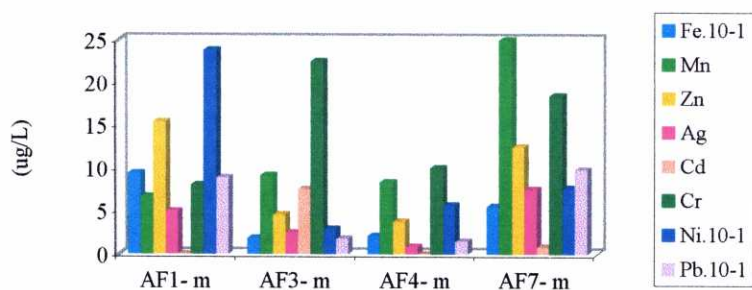


Esto confirma lo establecido por diversos autores acerca de que los metales pesados se trasladan en solución, o en suspensión (Caristi, 1980), y precipitan en el fondo del estuario; siendo arrastrados por la marea al subir. Ello origina un aumento de su concentración en las aguas próximas a la costa (Ajmal et al., 1985; Ajmal et al., 1988; Apte, et al., 1990).).

AF7 presenta la máxima concentración de Ag, Cd, Cr y Ni, como corresponde a una zona en la que las materias en suspensión, D.Q.O., oxígeno disuelto y cloruros son mayores, tal y como ha quedado patente en diversos trabajos (Danielsson et al., 1983; Gardner, 1976; Added, 1980; Irmer et al., 1988).

AF4 en invierno es la que tiene contenidos mínimos de elementos metálicos, aunque el Mn, es ligeramente superior al de AF1, coincidiendo en la estación. (Figura 47).

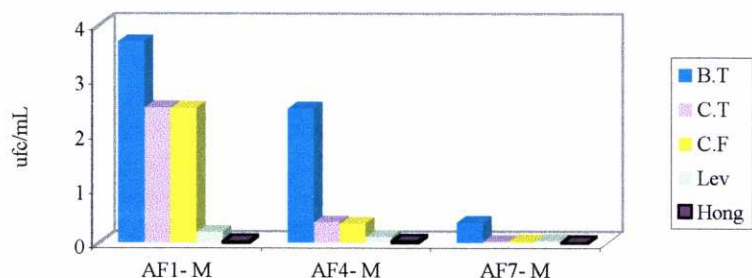
AF7 tiene los mínimos de Cu, Fe, Mn, Ag, Cd, Ni y Pb, en la misma estación, invierno, (Figura 47), todos ellos mayores que los de las otras dos muestras. La misma pauta sigue el Zn, excepto que su concentración, aunque triple que la de AF4, es ligeramente menor que el de AF1. También ocurre lo mismo en los casos de Cd y Cr. (Figura 47).



**Figura 47.** Mínimos contenidos estacionales de Fe.10<sup>-1</sup>, Mn, Zn, Ag, Cd, Cr, Ni.10<sup>-1</sup> y Pb.10<sup>-1</sup> (µg/L) de las muestras de aguas de la marisma del río Xubia.

### ***Parámetros microbiológicos:***

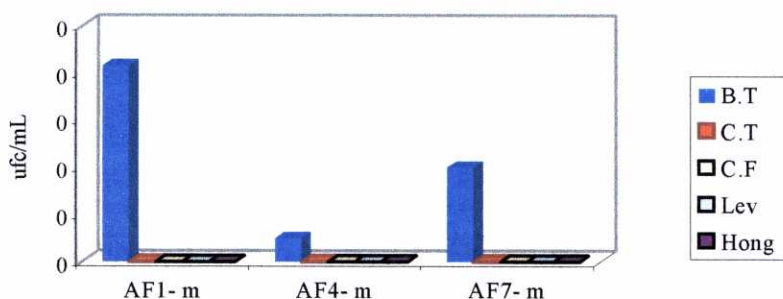
De las muestras analizadas, ha sido en AF4 en la que se han detectado en una misma estación (otoño), los máximos valores de todos los microorganismos analizados.



**Figura 48.** Máximo (M) contenido de microorganismos/ mL de las muestras de aguas de la marisma del río Xubia.

En AF1, en primavera, se han encontrado los máximos valores de bacterias totales, coliformes totales y fecales, y levaduras. (Figura 48). Esto corresponde a un período de mayor actividad biótica, y en una zona muy próxima a un foco de contaminación agrícola y antrópica importante, tal y como se ha indicado anteriormente. Estos resultados están en consonancia con lo establecido en trabajos de diversos autores (Geldreich, 1981; Gocke y Rheinheimer, 1988; Hall y Amy, 1990).

En AF4 se presenta el menor índice de contaminación microbiológica, en invierno y sólo se detecta presencia de bacterias totales, tal y como señalan los trabajos de Mueller et al., (1975) y Yoshikura et al., (1980).



**Figura 49.** Mínimos (m) contenidos de microorganismos/ mL de las muestras de aguas de la marisma del río Xubia.

### III. 2. AGUAS DE LA MARISMA DEL RÍO FERRERÍAS.

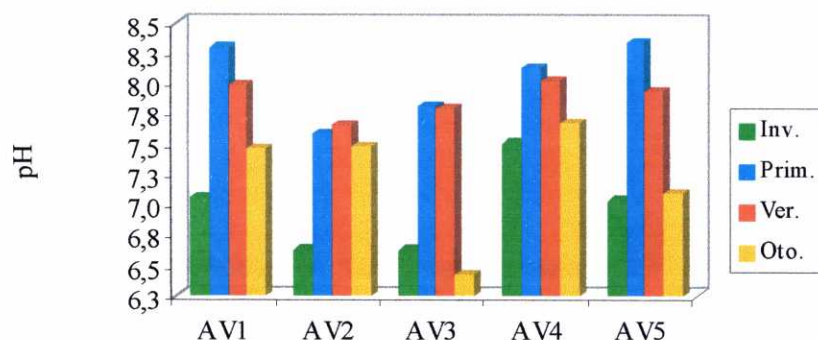
Al comparar las muestras de esta marisma (AV1, AV3 y AV5), tomadas en distintos puntos, a diferentes distancias de la entrada de agua dulce o salada en la misma, se aprecia lo siguiente:

#### *Caracteres fisicoquímicos:*

Los valores extremos (mayor y menor) de la densidad lo presentan las muestras AV5 y AV1 en otoño e invierno, respectivamente; ello está de acuerdo con la relación de la calidad de una agua y la estación climatológica indicada por Orive et al., (1989).

Es AV3, tomada en el punto más cercano a la entrada del agua dulce en la ría, la que tiene los menores valores máximos y mínimos de éste parámetro. Todo ello demuestra, una vez más, la influencia del refluo de la marea sobre la calidad del agua de una marisma.

En AV5 y AV1 los pH máximos son ligeramente alcalinos, tal como corresponde a zonas en las que es mayor el contacto con el agua de mar. Ello indica una mayor entrada de nutrientes procedentes del agua oceánica (Bayán y Dolz, 1995; Fraga, 1996).



**Figura 50.** Variación estacional del pH en la aguas de la marisma del río Ferrerías

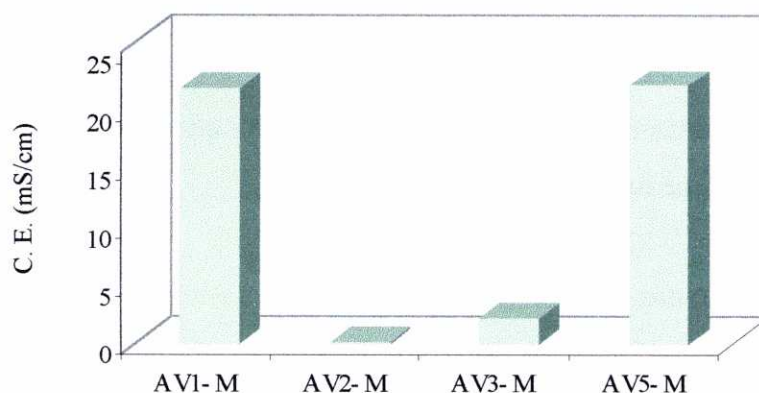
También en estas muestras los mínimos de pH coinciden en estación, primavera, y tienen el mismo valor; ello está de acuerdo con los datos expresados por Bobo y Renn, (1980).

AV3, en la que el contacto con el agua de mar es menor, es la que presenta pH's, máximo y mínimo, menores. (Figura50)

La mayor cantidad de residuo seco la presenta AV1, en otoño. Ésta muestra procede de una zona que recibe grandes cantidades de materiales de las tierras de labor y plantaciones de pinares y eucaliptus que se encuentran en su orilla, arrastrados por las aguas de escorrentía que vierten sus efluentes allí. Además es en otoño cuando con las primeras lluvias, después de la sequía estival, el aporte de materiales es mayor. El menor valor de ese parámetro, para esta muestra, se presenta en invierno.

El menor residuo seco de las tres muestras de aguas de esta marisma, es el de AV3, en invierno.

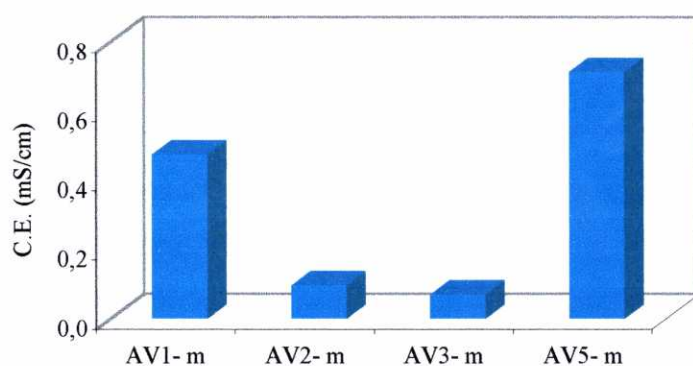
El estudio de los datos de la conductividad específica muestra que el máximo es el de AV5; el de AV1 es casi idéntico, valores lógicos ya que son muestras en las que el agua de mar se encuentra en mayor proporción, por estar más alejadas de la entrada de agua dulce en la ría. (Figura 51)



**Figura 51.** Valores máximo (M) estacionales de la C. E. (mS/ cm) de las muestras de aguas de la marisma del Ferrerías



AV3 es en la que este parámetro es menor, tal y como corresponde al agua de una zona mucho más alejada del agua de mar y, en cambio muy próxima a la entrada de agua dulce en la ría. Los máximos y mínimos en esta muestra difieren en 2 mS/cm. Esta pauta de variación confirma lo expresado por Bayán y Dolz, (1995) en estudios relativos a la influencia de la estación climática en el la C.E. de aguas marinas. (Figura 52).

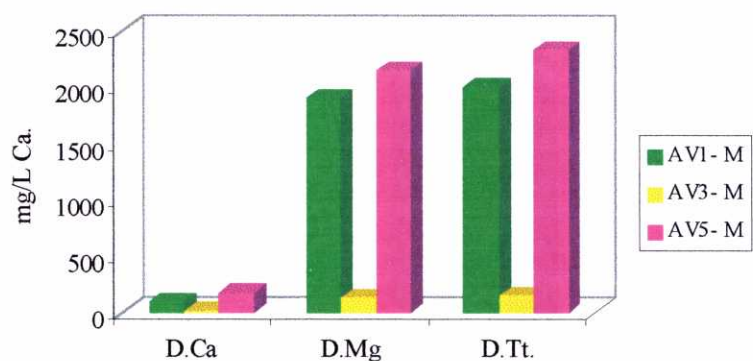


**Figura 52.** Mínimo valor (m) estacional de la C. E (mS/ cm) de las muestras de aguas de la marisma del Ferrerías.

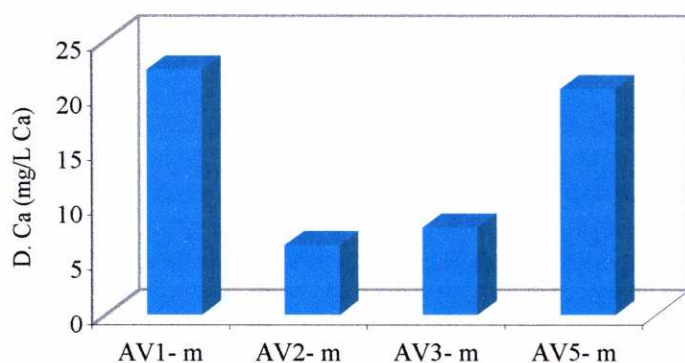
El máximo valor de materias en suspensión es el de AV1, aunque casi idéntico al de las otras dos. Sin embargo, este no coincide en la misma estación. Los mínimos, muy similares, de este parámetro son los de AV5 y AV1, siendo éste último aproximadamente la mitad. Esto demuestra la influencia que los aportes de materias arrastradas de las tierras colindantes tiene sobre el recuento total de partículas en suspensión en un agua (Russo et al., 1994).

Los máximos valores de dureza cálcica, magnésica y total los presentan las tres muestras en la misma estación, verano. De ellas, es AV5 la que tiene los más elevados. Y son mucho mayores que los de AV1 y AV3. (Figura 53).

Los mínimos son los de AV5 y AV1 en la misma estación, invierno, mientras que AV3 presenta la dureza cálcica mínima en invierno y la magnésica y total en primavera. Ocurre lo mismo con la dureza magnésica y total. (Figura 54 )



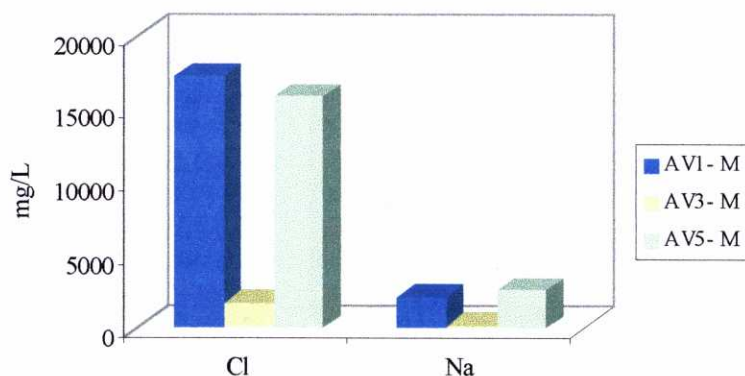
**Figura 53.** Valores máximos (M) estacionales de la dureza cálcica, magnésica y total (mg/ L Ca) de las muestras de AV1, AV3 y AV5 (marisma del Ferrerías).



**Figura 54.** Valores mínimos (m) estacionales de la dureza cálcica (mg/L Ca) de las muestras de aguas de la marisma del Ferrerías.

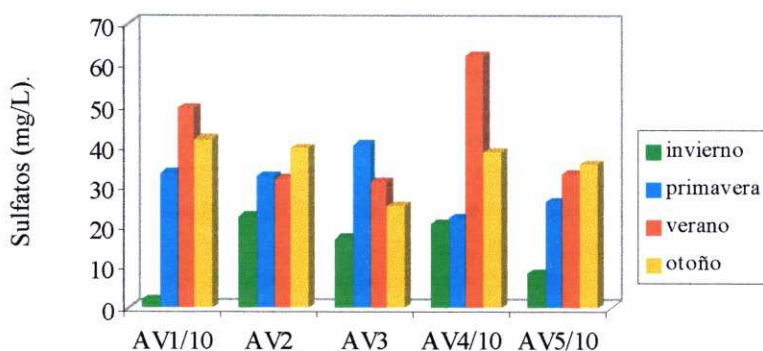
AV1 tiene la dureza cálcica mínima más elevada, aproximadamente el doble que en AV2 y AV3. (Figura 54 ).

La influencia que el contacto con el agua de mar tiene sobre en el agua de la marisma se aprecia mediante el máximo contenido de cloruros en AV1, mientras que el mínimo de éste es el de AV3. Esto se justifica porque AV1 está situado en la zona más cercana a la entrada de agua de mar, más alejada de la desembocadura del río en la ría; al contrario que AV3, que corresponde al punto inmediatamente siguiente, situado a corta distancia de la pequeña cascada que forma el río Ferrerías, en Ferrerías de Covo, último lugar donde se puede encontrar agua dulce. Similares resultados ha aportado Orive et al., (1989) al estudiar diversas aguas fluviales del País Vasco. (Figura 55).



**Figura 55.** Máximo (M) contenido estacional de Cl y Na (mg/L) de las muestras de aguas de la marisma del Ferrerías.

AV1 tiene también los mayores contenidos de sulfatos e hidrogenosulfuro, debido a aportes de las tierras colindantes (Orive et al., 1989). Los primeros en AV1 el valor de AV1 mucho mayores que en AV5 y AV3 (Figura 56).



**Figura 56.** Variación estacional de los  $\text{SO}_4^{2-}$  en aguas de la marisma del río Ferrerías

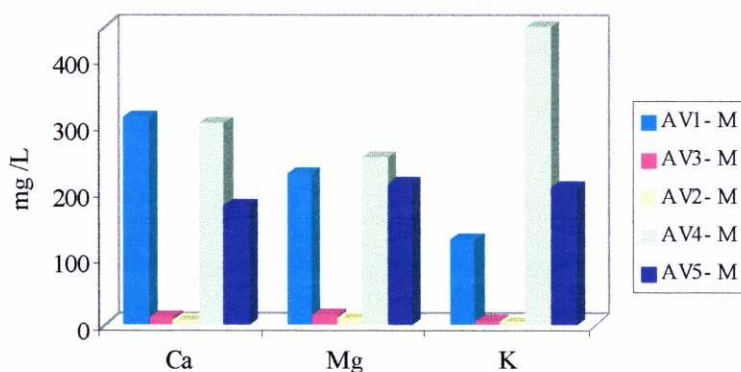
Los mínimos de sulfatos se presentan en invierno en las tres muestras, y de  $\text{HS}^-$  en verano. El menor de ellos es, como cabría esperar por el denominado efecto dilución, (Bayán y Dolz, 1995), el de AV3. No se detecta la presencia de hidrogenosulfuro en verano. Cabe destacar que mientras que el contenido de sulfatos en AV1 es casi igual al de AV3, en AV5 es cinco veces mayor.

La concentración de sílice, y demostrando una vez más que el aporte de este compuesto al agua de la marisma lo realiza el agua de río que en ella entra (Ganoulis, 1991), es máximo en AV3, mientras que en AV1 y AV5 es aproximadamente la mitad.



El mínimo es el de AV1; prácticamente idéntico que AV3, mientras que en AV5 es ligeramente superior.

Los valores mayores de calcio y magnesio los presentan las tres muestras en la misma estación, otoño (Orive et al, 1989). El mayor contenido de calcio es el de AV1, doble que el de AV5 y muy superior al de AV3. Para el magnesio los máximos contenidos son los de AV5. Esto indica una vez más la influencia de la distancia a la entrada de agua de mar (Bayán y Dolz,1995). (Figura 57).



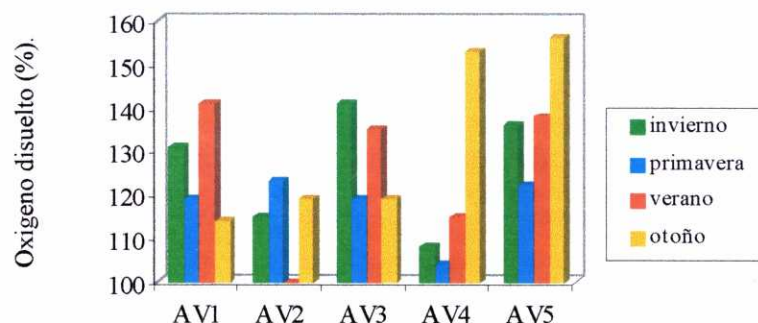
**Figura 57.** Valores máximos (M) estacionales de Ca, Mg y K de aguas de la marisma del Ferrerías.

AV5 tiene los máximos (Figura 57) y mínimos más altos de sodio y potasio. Tal y como era previsible, es AV3 la que presenta los menores valores de esos parámetros al ser la más alejada de la entrada del agua marina (Ganoulis, 1991). El máximo y mínimo contenido de sodio es la décima parte del que presenta AV5; siendo los de potasio 30 y 52 veces menor, respectivamente, que los de AV5.

### ***Parámetros relacionados con los procesos de degradación natural de la materia orgánica:***

El contenido de oxígeno disuelto en AV5 y AV1 no varía mucho entre sus valores extremos, aunque en diferentes estaciones. En AV3 la variación estacional indica máximo contenido en invierno y mínimo en primavera; confirmando la tendencia a disminuir el contenido de oxígeno disuelto cuando aumenta la temperatura (Egborge, 1990). (Figura 58).

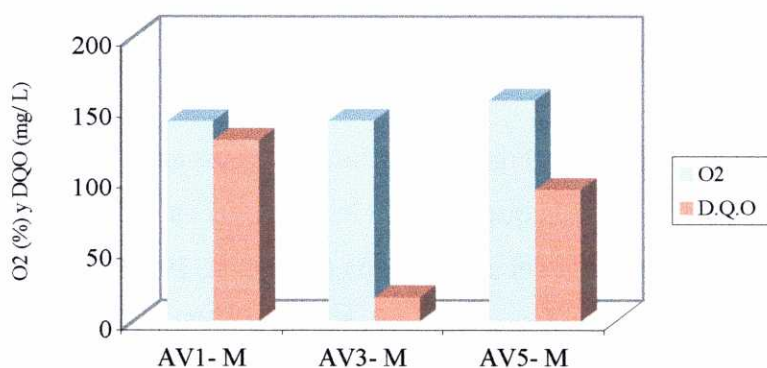




**Figura 58.** Variación estacional del O<sub>2</sub> disuelto en aguas de la marisma del río Ferrerías.

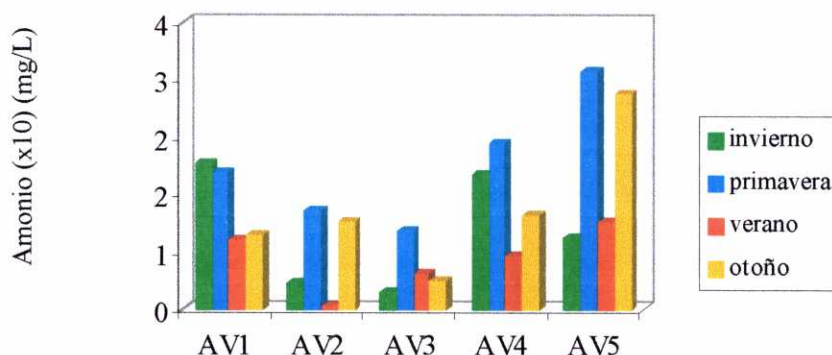
La D.Q.O., relacionada directamente con el conjunto de materia orgánica biodegradable o no, varía, de modo inverso al contenido de oxígeno disuelto en AV3.

AV1 presenta el mayor (verano) valor de D.Q.O., superior al máximo de AV5 en primavera. El menor (otoño) es casi igual al de AV5 pero en invierno.



**Figura 59.** Valores máximos (M) estacionales de O<sub>2</sub> disuelto (%) y D. Q. O. (mg/ L) de las muestras AV1, AV3 y AV5 (marisma del Ferrerías).

La mayor concentración de amonio es la de la muestra AV5, por ser agua con mayor contenido de materias orgánicas de origen animal (Meybeck et al., 1988), mientras que en las otras dos (AV1 y AV3) es la mitad y tercera parte, respectivamente. El mínimo es el de la muestra AV3, mientras que en AV1 y AV5 es cuatro veces mayor. (Figura 60).



**Figura 60.** Variación estacional del  $\text{NH}_4^+$  en aguas de la marisma del río Ferrerías.

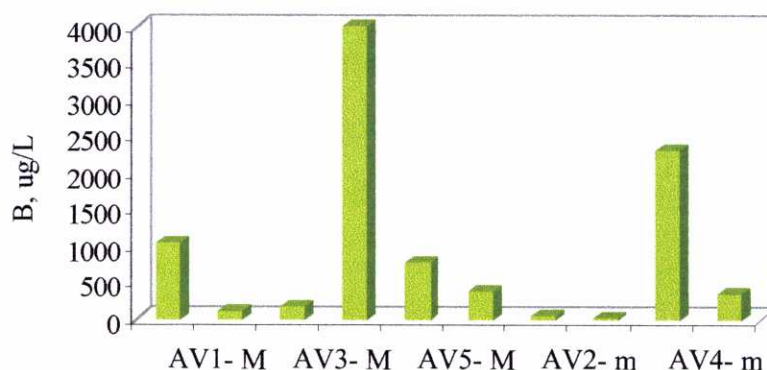
La concentración máxima de nitratos es casi igual en las tres muestras, AV3, AV1 y AV5, pero mientras que en la primera ese valor se presenta en invierno, en las otras dos es en otoño. El mínimo lo presentan las tres en la misma estación, primavera; siendo mayor en AV3. Ello se debe a la influencia antrópica ejercida sobre AV3, ya que en ese punto existe un pequeño núcleo rural y una instalación turística, (Ott et al., 1988; Ganoulis, 1991).

El máximo de nitritos es el de AV5, superior a AV1 y AV3. El mínimo coincide para las tres muestras en la misma estación, invierno, si bien en AV5 es mayor que en AV1 y AV3. Ello demuestra, una vez más, la relación entre los contenidos de amonio, nitratos y nitritos con el ciclo estacional y entre ellos; tal y como ha sido señalado por diversos autores (Gilbert, 1990; Rince et al., 1985; Watling y Emmerson, 1981).

El mayor valor de fósforo es el de las muestras AV1 y AV3 en la misma estación, verano. Los contenidos mínimos, casi coincidentes, los presentan las tres muestras en primavera. Tales datos se corresponden con lo expuesto por diversos autores sobre la circulación y entrada de nutrientes en los estuarios (Meybeck et al., 1988; Egborge, 1990; Ott et al., 1988).

AV1 es donde se encuentra el mayor contenido de boro; mientras que los de AV5 y AV3 son más bajos. El menor es el de AV3. Las otras dos presentan su mínimo estacional en invierno, pero mucho mayor al de AV3. (Figura 61).

Esas tendencias se explican en función de la distancia al punto de entrada del agua marina (AV4) (Osman y Dorgham, 1987; Kunishi, 1988), que es la que aporta este elemento (Goldberg, 1963).



**Figura 61.** Valores máximos (M) estacionales de B (µg/L) en aguas de la marisma del río Ferrerías.

Los cianuros en AV3 varían en un intervalo de 2 µg/L. En las otras dos muestras los mínimos son menores.

### ***Metales pesados:***

El orden de concentración de los metales en el agua varia mucho en función de las aguas de escorrentía que, procedentes de los terrenos agrícolas, urbanos o bosques circundantes, confluyen en esta marisma, (Ajmal et al., 1988; Biskham et al., 1991). En la tabla 15 se muestra la relación de las concentraciones máximas encontradas y estación en que se presentan.

En AV3 no se ha detectado ni Cr ni Cd, y el resto de los metales se encuentran en concentraciones mucho menores que en las otras dos muestras, tal y como corresponde a un agua que se encuentra mucho más influida por agua dulce procedente del río carente de contaminación que desemboca en esta marisma (Bayán y Dolz, 1995).

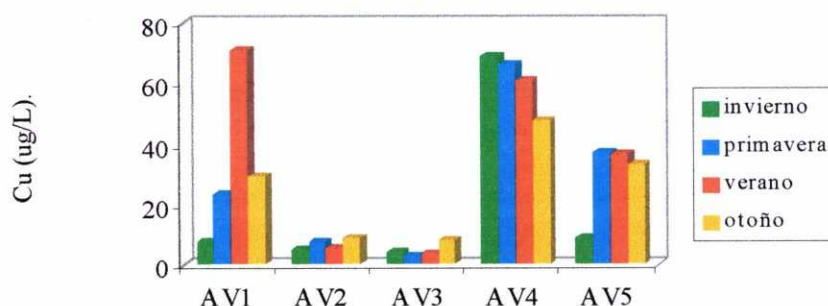
El contenido del Fe, Ni y Ag en AV1 y en AV5 es mayor que el valor máximo encontrado en AV3.



**Tabla 15.** Máximas concentraciones de metales en aguas de la marisma del río Ferrerías y estación en que se presentan.

Muestra	AV1		AV3		AV5	
	$\mu\text{g/L}$	Estación	$\mu\text{g/L}$	Estación	$\mu\text{g/L}$	Estación
<b>Ni</b>	229,0	Verano	71,3	Primavera	223,1	Primavera
<b>Fe</b>	117,9	Otoño	21,2	Otoño	114,3	Otoño
<b>Pb</b>	160,5	Verano	40,0	Primavera	253,8	Otoño
<b>Cu</b>	71,3	Verano	8,3	Otoño	37,1	Primavera
<b>Zn</b>	31,7	Verano	12,5	Verano	13,7	Otoño
<b>Cr</b>	22,7	Primavera	nd		28,3	Primavera
<b>Ag</b>	24,7	Otoño	2,5	Verano	14,7	Otoño
<b>Mn</b>	51,7	Otoño	8,0	Invierno	23,8	Verano
<b>Cd</b>	26,7	Otoño	nd		nd	

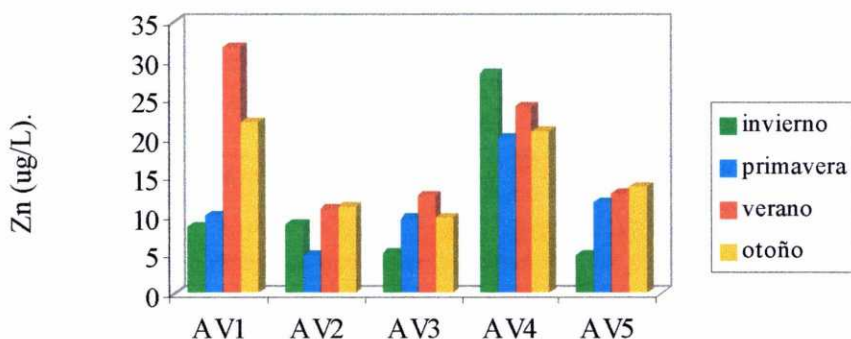
AV1 y AV5 tienen contenidos máximos y mínimos iguales de Fe, Ni y Cr. La máxima concentración de Ag se presenta en la misma estación, pero es mayor en AV1 que en AV5; debido a que las aguas poseen mayor contenido de materias en suspensión y cloruros, tal y como ha sido establecido en diversos trabajos (Gardner, 1976; Added et al., 1980; Danielsson et al., 1983; Irmer et al., 1988).



**Figura 62.** Variación estacional del Cu ( $\mu\text{g/L}$ ) en la marisma del río Ferrerías.

AV1 presenta la mayor concentración de Cu (Figura 62), Mn y Zn (Figura 63), más elevada que las de AV5 y AV3. Dado que en las proximidades de AV1 existen los restos de un antiguo varadero de barcos de pesca, se pone de manifiesto una vez más el origen antrópico en el aumento de la concentración de metales en el agua, tal y como ha

sido expresado por diversos autores (Cabrera et al., 1987; Ajmal et al., 1987; Rico et al., 1989; Apte et al., 1990; González et al., 1990).

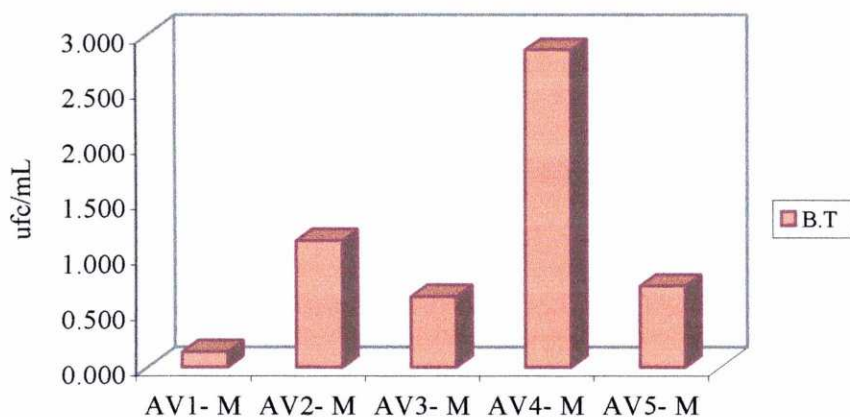


**Figura 63.** Variación estacional del Zn ( $\mu\text{g/L}$ ) en la marisma del río Ferrerías.

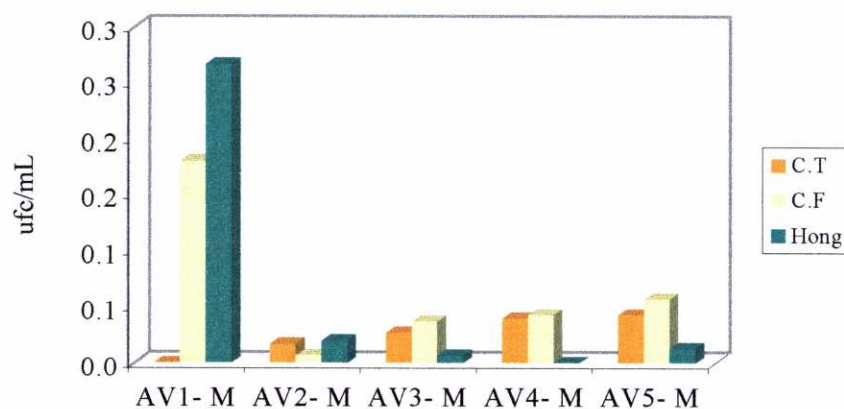
AV5 tiene los mayores contenidos de plomo; bastante más elevados que los de AV1 y AV3 .

#### ***Parámetros microbiológicos:***

AV5 concentra la mayor cantidad de bacterias totales y coliformes totales.(Figuras 64 y 65). En AV1 el máximo de las primeras es la quinta parte, mientras que en AV3 es casi igual pero en otra estación. (Figura 64).



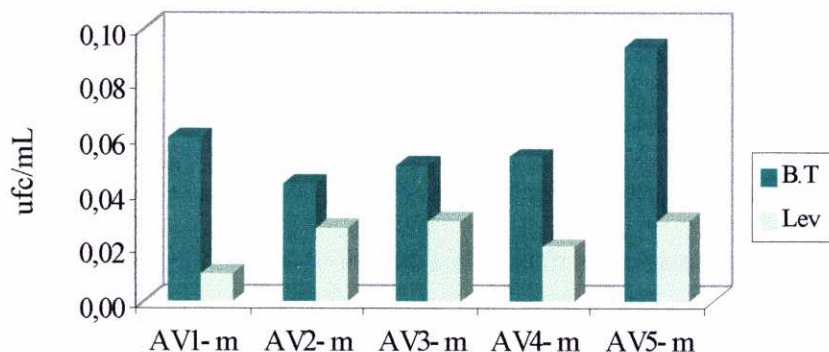
**Figura 64.** Valor mayor (M) estacional de bacterias totales/ mL de las aguas de la marisma del río Ferrerías.



**Figura 65.** Máximo (M) contenido estacional de coliformes totales y fecales, y hongos/ mL de las aguas de la marisma del río Ferrerías.

AV1 tiene mayor contenido de coliformes fecales y hongos en primavera. (Figura 65). Ello es debido a que en este punto confluye la recogida de aguas de escorrentía e infiltraciones de los terrenos agrícolas próximos que están abonados con purines y estiércol, lo cual esta de acuerdo con datos de diversos autores (Geldreich, 1981, Gocke y Rheinheimer, 1988; Hall y Amy, 1990),

AV1 es la muestra que presenta un menor índice de contaminación microbiológica, en invierno, ya que sólo contiene bacterias totales y levaduras. Ello coincide con lo indicado por (Mueller et al., 1975; Yoshikura et al., 1980).



**Figura 66.** Valores mínimos (m) estacionales de bacterias totales y levaduras/ mL de las muestras de aguas de la marisma del río Ferrerías.

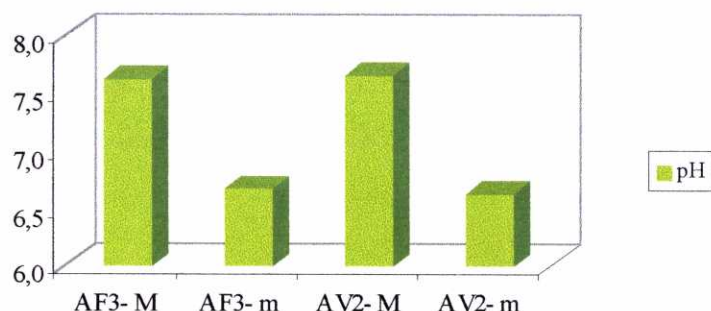
### III.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS AGUAS DE AMBAS MARISMAS.

Las similitudes o divergencias encontradas entre los valores obtenidos en el análisis de las diferentes muestras tomadas en puntos de ambas marismas que, respecto al contacto con el agua de mar y/o dulce, pueden ser considerados análogos o similares, se expresan en los apartados que siguen.

**III.3.1.** Del análisis de las muestras AF3 y AV2, aguas de los ríos que los ríos que aportan el agua dulce a cada una de las marismas estudiadas, se deduce lo que sigue:

#### *Caracteres fisicoquímicos:*

Los valores estacionales máximos de densidad se presentan ambos en la misma estación, otoño; lo mismo ocurre con el pH aunque en este caso en verano. Ello está de acuerdo con lo expresado por Orive y Basaguren, (1989) que han estudiado las variaciones espaciotemporales de ríos del país vasco. Los máximos estacionales de densidad y pH son prácticamente iguales en ambas. (Figura 67)



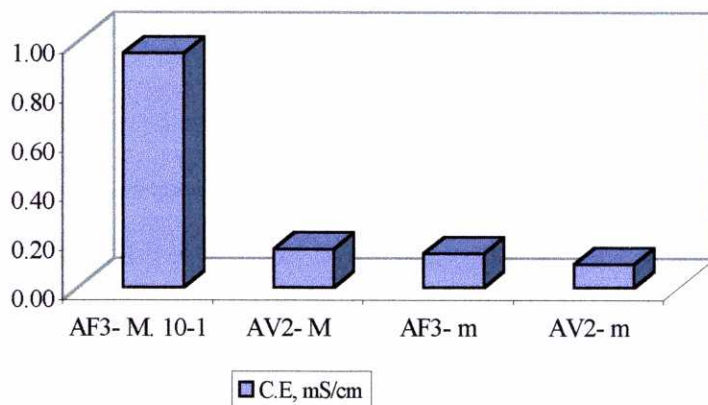
**Figura 67.** Valores máximos (M) y mínimos (m) estacionales del pH en las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías).

De los datos estacionales mínimos de los dos parámetros anteriores, solamente el del pH sigue esta misma pauta, pero en invierno.

AF3 y AV2 tienen en primavera la conductividad específica más alta, pero es sesenta veces mayor en AF3, lo cual demuestra una vez más que el río Xubia es

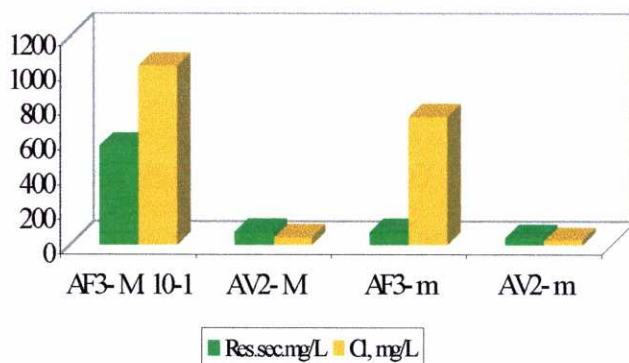


receptor de gran cantidad de aportes de origen industrial, agrícola y urbano. Datos que coinciden con lo indicado por diversos autores (Ota et al., 1986; Orive y Basaguren, 1989). (Figura 68).



**Figura 68.** Valores máximo (M) y mínimo (m) de la C.E. (mS/cm) de las muestras AF3 y AV2 (ríos del Xubia y Ferrerías).

El máximo (verano) y mínimo (invierno) contenido de cloruros, en AF3 es mucho mayor que en AV2. Ello demuestra un mayor contacto con el agua de mar en el Xubia. (Figura 69), presentando los máximos y mínimos en la misma estación.



**Figura 69.** Contenidos máximo (M) y mínimo (m) estacionales de R.S y Cl<sup>-</sup> (mg/L) en las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías).

El máximo y mínimo contenido de boro en AF3 es mayor que en AV2.

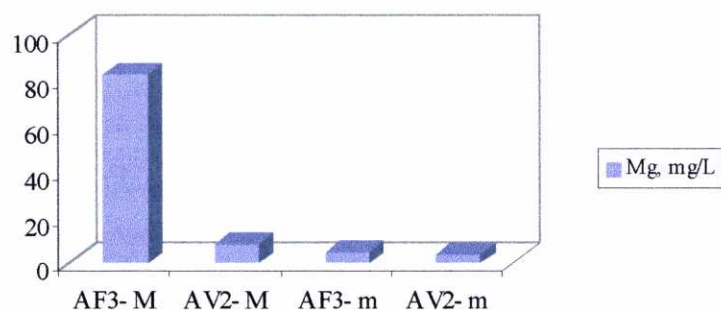
Tanto AF3 como AV2 tienen el valor más alto de hidrógenosulfuro de todas las muestras analizadas, pero en AF3 es mucho mayor, lo cual vuelve a ratificar que el río Xubia es receptor de vertidos de diversos orígenes, (Cabrera et al., 1984). El mínimo



estacional no sigue la misma pauta, debido probablemente a que los aportes se vierten esporádicamente, sin regularidad alguna.

El máximo valor de residuo seco, relacionado directamente con la mineralización del agua, lo presentan ambas en verano y es mayor en AF3 (Russo et al., 1994). (Figura 69)

AF3 en verano tiene el valor máximo de magnesio, diez veces mayor que en AV2, lo cual demuestra una vez más que el río Xubia recibe mayor carga de producto contaminantes. Su valor mínimo estacional no sigue la misma pauta. (Figura 70).



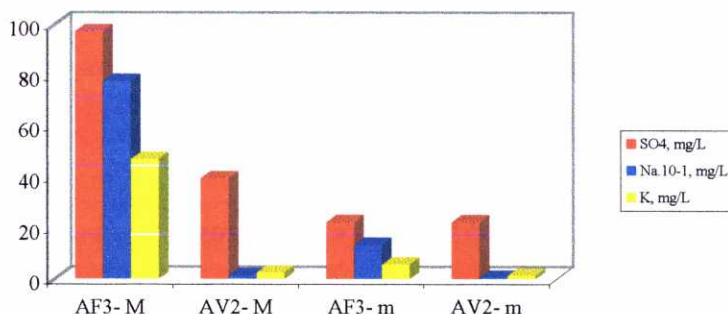
**Figura 70.** Máximo (M) (verano) y mínimo (m) contenido estacional de Mg (mg/L) en las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías).

El contenido de sulfatos es más alto en otoño en ambas, aunque el valor encontrado para el primero, y tal y como corresponde a un río más influido por contaminación antrópica de origen industrial, es mayor que en el segundo. El mínimo estacional no sigue la misma pauta por las razones anteriormente citadas. (Figura 71)

También el sodio y potasio, son máximos en la misma estación que los sulfatos, otoño, pero en AF3 es mucho más alto que en AV2. Los mínimos estacionales no varían igual.

El origen de los sulfatos contenidos en las aguas es la solubilización de las sales de Ca, Mg y Na, así como la oxidación de los sulfuros, o la solubilización de los vapores sulfurosos. Por lo tanto el hecho de que coincidan los máximos contenidos de

sulfatos, sodio, potasio y magnesio parece confirmar esa procedencia. (Antelo y Arce, 1996).

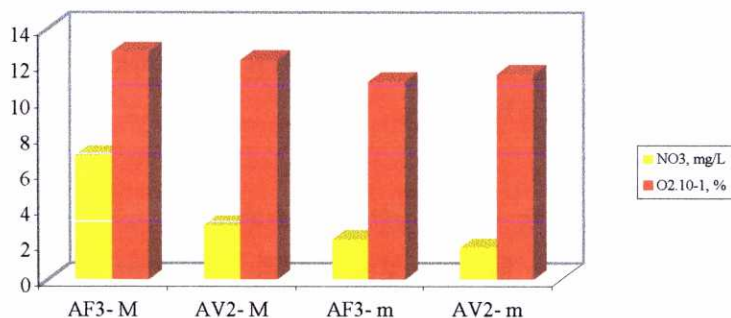


**Figura 71.** Valores máximos (M) (otoño) y mínimos (m) estacionales de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na.10<sup>-1</sup> y K (mg/L) en las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías).

La mayor turbidez y sílice (cuyo origen es natural), se dan en AF3 en la misma estación, verano, por ser una época de menor flujo. Sin embargo, son mayores en AV2 que en AF3; el doble en el caso de la sílice, y bastante más alto para la turbidez, lo cual es debido a que el río Ferrerías presenta un mayor caudal y, por lo tanto, será mayor el desgaste de su lecho.

***Parámetros relacionados con los procesos de degradación natural de la materia orgánica:***

El máximo contenido de oxígeno disuelto es prácticamente igual para ambas muestras y se presenta en la misma estación, primavera; lo que corrobora la influencia de la actividad biológica en el valor de esos dos parámetros, (Hobrough y Frost, 1980; Orive y Basaguren, 1989). (Figura 72).

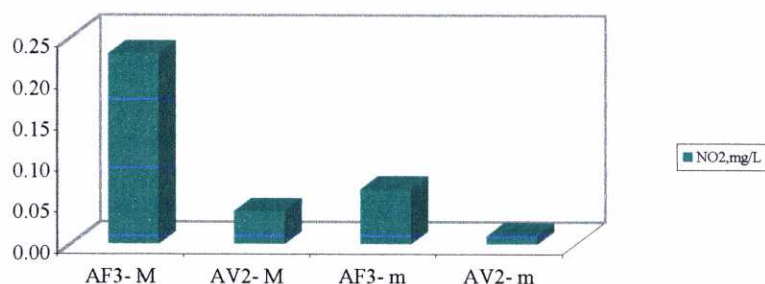


**Figura 72.** Concentración máxima (M) y mínima (m) estacional de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/L) y O<sub>2</sub>.10<sup>-1</sup> disuelto (%) en las muestras AF4 y AV3 (ríos Xubia y Ferrerías).

La cantidad total de materia orgánica susceptible de ser oxidada químicamente contenida en un agua, puede ser evaluada por la D.Q.O. ; su determinación puede permitir detectar una contaminación y controlarla. Los valores encontrados de D.Q.O. para ambas muestras presentan su máximo estacional en primavera, aunque el valor de la muestra del río Xubia (51 mg/L) es el doble de la del Ferrerías.

El máximo de amonio de AF3 y AV2 se presenta en la misma estación, primavera, pero el de AF3 es mayor que el de AV2. Esto es un indicador de la presencia de contaminación orgánica en el agua, lo cual se confirma por coincidir con el máximo de coliformes totales en esta misma estación en la muestra del río Xubia. (Watling y Emmerson, 1981)

Es en primavera cuando AF3 y AV2 tienen la más alta concentración de nitritos (Figura 73). Dado que éstos son el segundo paso en la mineralización de la materia orgánica, se puede considerar que su presencia denota una incompleta autodepuración del río y se confirma (Hill, 1983; Ota et al , 1986; Orive y Basaguren, 1989), una vez más, que el origen de su contaminación es agrícola y urbano. El valor encontrado en AF3 es mayor que el de AV2, lo cual se explica por ser la primera un lugar próximo un emisario de aguas residuales urbanas.



**Figura 73.** Valores máximos (M) (primavera) y mínimos (m) estacionales de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (mg/L), de las muestras AF3 y AV2, (ríos Xubia y Ferrerías).

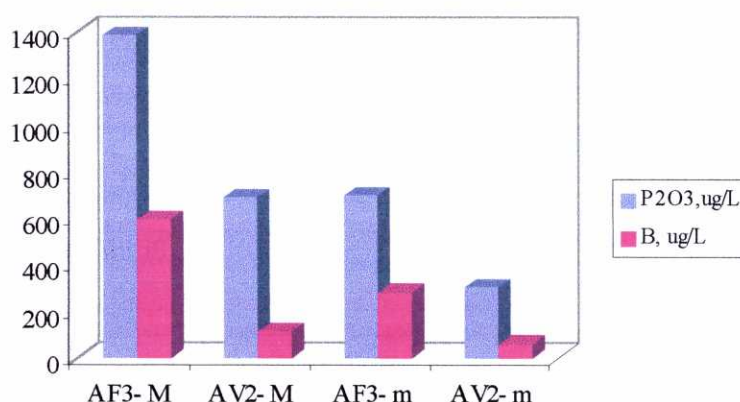
El origen principal de la entrada de nitratos en las aguas superficiales es la materia orgánica liberada por los animales; siendo éste el producto final resultante del proceso natural de degradación que experimentan. La concentración de nitratos en las aguas de los ríos permanece en unos niveles bastante constantes, y se ha encontrado



para las aguas de los ríos costeros gallegos, una concentración de nitratos comprendida entre 1 y 4 mg/L (Antelo y Arce, 1996).

En las dos muestras estudiadas en este apartado, se ha detectado el valor máximo de nitratos en la misma estación, verano, y en el mismo mes (agosto); valores que pueden coincidir con un aumento de la población en esa época del año en ambas zonas. El contenido máximo de nitratos en AF3, es el doble del de AV2.

El fósforo disuelto en el agua superficial puede proceder de ciertas rocas o del lavado del suelo, y por lo tanto también dependerá del uso de fertilizantes en las tierras de cultivo (Cabrera et al., 1984; Kunishi, 1988), además de efluentes urbanos. Las dos muestras presentan en la misma estación el valor máximo de fósforo (verano), aunque doble en AF3, lo cual parece estar relacionado con la presencia de un emisario de aguas residuales urbanas en el punto de muestreo de este río, y demuestra el origen urbano de la contaminación por fosfato del mismo, lo que coincide con lo expuesto por Orive y Basaguren, (1989) y Chan, (1978). El valor mínimo estacional de ese parámetro no sigue la misma pauta.



**Figura 74.** Contenido máximo (M) y mínimo (m) estacional de P<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B (μg/L) de las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías).

El contenido máximo y mínimo de boro de AF3 es mayor que en AV2; lo cual parece corresponder a un mayor aporte por drenaje del boro que contienen los abonos de nitrógeno y fósforo empleados en abonar los suelos próximos, (Hütter, 1984). (Figura 74).

### ***Metales pesados:***

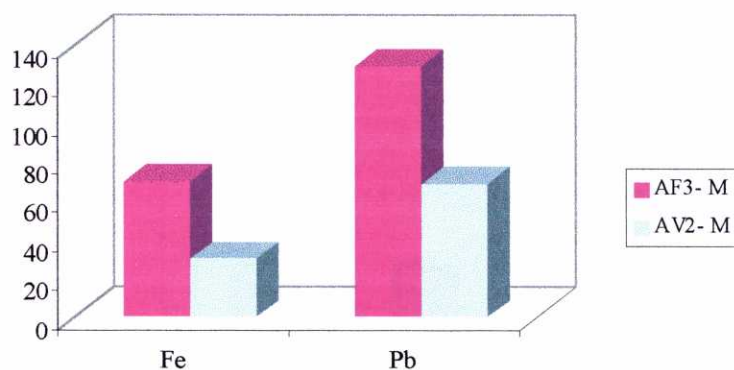
El origen de los metales pesados en las aguas superficiales tiene una doble procedencia: el terreno a través del cual discurre el lecho del río o una actividad industrial. La alta toxicidad que presentan en muchos casos y la gran dificultad que presenta su eliminación puede llegar a convertir a un agua en inútil para su consumo como potable, o para su uso en riego.

En la tabla 16 se relacionan las concentraciones máximas de metales encontradas en las muestras estudiadas en este apartado, así como la estación en que se presentan.

**Tabla 16.** Máximas concentraciones de metales en las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías) y estación en que se presentan.

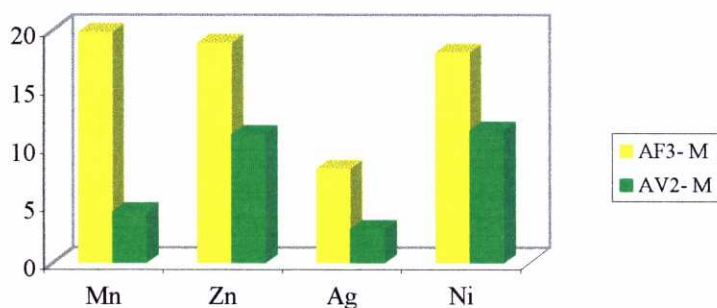
<b>Muestra</b>	<b>AF3</b>		<b>AV2</b>	
	<i>µg/L</i>	<i>Estación</i>	<i>µg/L</i>	<i>Estación</i>
<b>Ni</b>	118,3	Primavera	110,4	Otoño
<b>Fe</b>	69,3	Verano	30,0	Primavera
<b>Pb</b>	129,2	Verano	68,3	Primavera
<b>Cu</b>	17,8	Otoño	9,1	Otoño
<b>Zn</b>	18,9	Otoño	11,1	Otoño
<b>Cr</b>	8,3	Primavera	nd	
<b>Ag</b>	8,2	Otoño	2,9	Otoño
<b>Mn</b>	19,8	Otoño	4,4	Primavera
<b>Cd</b>	4,7	Otoño	nd	

El máximo contenido del Fe (verano) en AF3 es aproximadamente el triple del de encontrado en AV2. En la ésta no se ha detectado ni cromo ni cadmio en ninguna estación. (Figura 75).



**Figura 75.** Máximo (M) contenido estacional de Fe y Pb ( $\mu\text{g/L}$ ) de las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías).

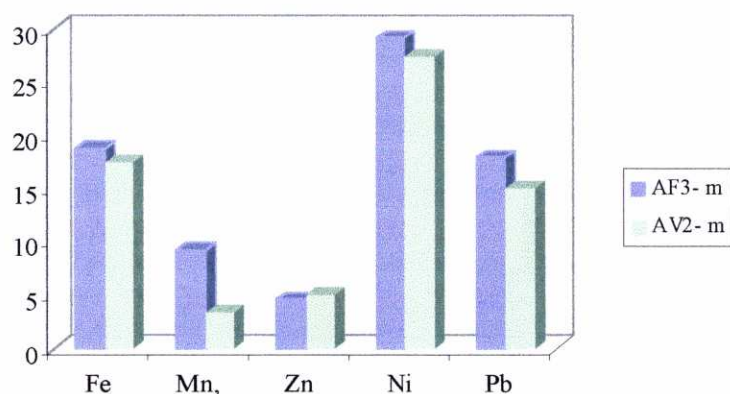
En otoño ambas muestras tienen el máximo valor de cobre, cinc y plata, pero en AF3 es mayor que en AV2. (Figura 76)



**Figura 76.** Máxima concentración (M) estacional de Mn, Zn, Ag y Ni ( $\mu\text{g/L}$ ) de las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías).

Los contenidos mínimos de Cu, Fe, Zn, Ni y Pb son casi iguales en ambas muestras. El de Mn en AV2, es menor que en AF3. (Figura 77).

En AV2 no se ha detectado ni Cr ni Cd en ninguna estación. Por lo tanto esta muestra tiene un contenido de metales, tanto máximo como mínimo, menor que AF3, tal y como corresponde a un río que recibe menos aportes de aguas residuales agrícolas, industriales o urbanas, hecho repetidamente expuesto en los trabajos de diversos autores (Ajmal et al., 1988; Biksham, et al., 1991).



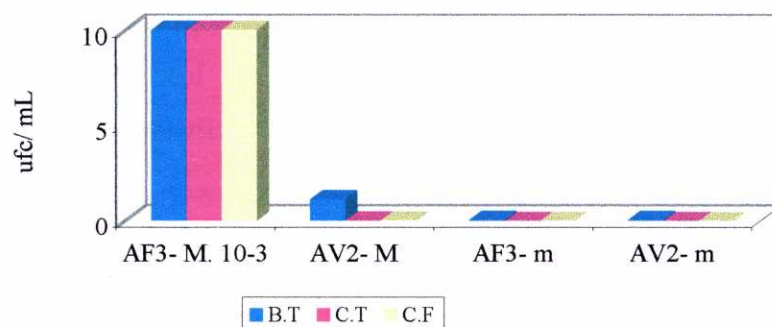
**Figura 77.** Contenido mínimo (m) estacional de Fe, Mn, Zn, Ni y Pb ( $\mu\text{g/L}$ ) de las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías).

Las concentraciones de los metales pesados se encuentran por debajo de los valores de fondo dados para ellos en aguas de ríos costeros gallegos (Antelo y Arce, 1996), excepto en el caso del Pb en la muestra del río Xubia, que sobrepasa ese valor en verano ( $129 \mu\text{g/L}$ ) y otoño ( $125 \mu\text{g/L}$ ), probablemente debido a un aumento del tráfico rodado en las proximidades del punto de muestreo en esas estaciones y a aportes de origen industrial. Las concentraciones de estos metales son, en general, sustancialmente menores en el río Ferrerías.

### ***Parámetros Microbiológicos:***

Ambas muestras presentan el máximo contenido de coliformes totales en primavera, tal y como corresponde a una estación de máxima actividad biológica, (Schreier, 1980; Yoshikura, 1980); pero el grado de contaminación es mucho mayor en la muestra del río Xubia, (Bacterias totales, coliformes totales y fecales: incontables/ml, mes de Junio), lo cual está directamente relacionado con la localización de un emisario de aguas residuales urbanas contiguo al punto de muestreo. (Coleman et al., 1974; Hornor, 1974; Kauss, 1983). (Figura 78)

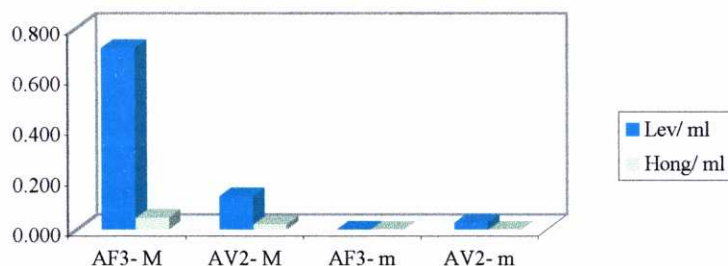




**Figura 78.** Máximo (M) contenido estacional de bacterias totales, coliformes totales y fecales/ mL de las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías)

Nota/ para la representación gráfica se ha dado un valor representativo de B.T, C.T y C.F (M) de AF3 como 10.000 ufc/mL.

Los valores de ufc/ml mensuales encontrados para los parámetros microbiológicos evaluados, (bacterias totales, coliformes fecales y totales, levaduras y hongos), también son sensiblemente menores en la muestra del río Ferrerías, tal y como cabría esperar de un río que soporta una menor influencia antrópica, industrial y agrícola en sus márgenes. (Geldreich, 1982; Hall, 1990; Liste y Kohn, 1994). (Figuras 78 y 79).



**Figura 79.** Contenido máximo (M) y mínimo (m) estacional de levaduras y hongos/ mL de las muestras AF3 y AV2 (ríos Xubia y Ferrerías).

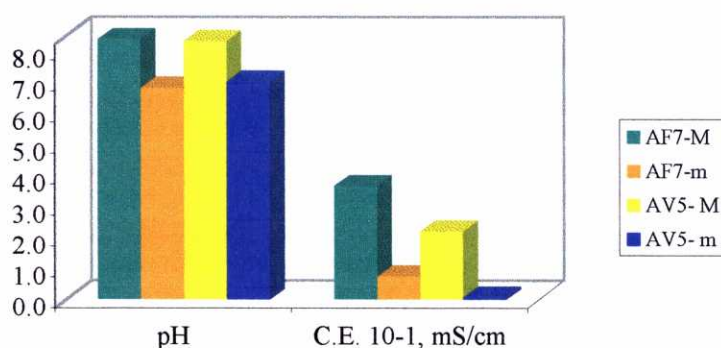
Estos resultados están de acuerdo con lo expresado en los trabajos de Wood (1967) y Geldreich (1981 y 1982). Por ello se confirma que cuanto mayor es la influencia antrópica también lo es la posibilidad de contaminación bacteriana de las aguas de los ríos, (Brandvold et al, 1973; Daubner y Trzilova, 1973; Coleman et al., 1974; Hornor, 1974; Noel y Simard, 1975).

**III.3.2.** En lo que sigue se efectúa la comparación, para ambas marismas, entre los resultados obtenidos en las muestras de aguas de los puntos de muestreo más cercanos a la entrada de agua de mar (AF7 y AV5, respectivamente).

### *Caracteres fisicoquímicos:*

Los mayores valores de pH, de ambas muestras son aproximadamente iguales, y primavera. Los valores mínimos siguen la misma tendencia de variación, pero en invierno. (Figura )

La C.E. de AF7 (máxima, primavera; mínima, invierno) es más alta que la de AV5 (máxima, otoño; mínima, invierno); tal y como es esperable para un agua más mineralizada (Ota et al., 1986; Orive y Basaguren, 1989). (Figura 80 )



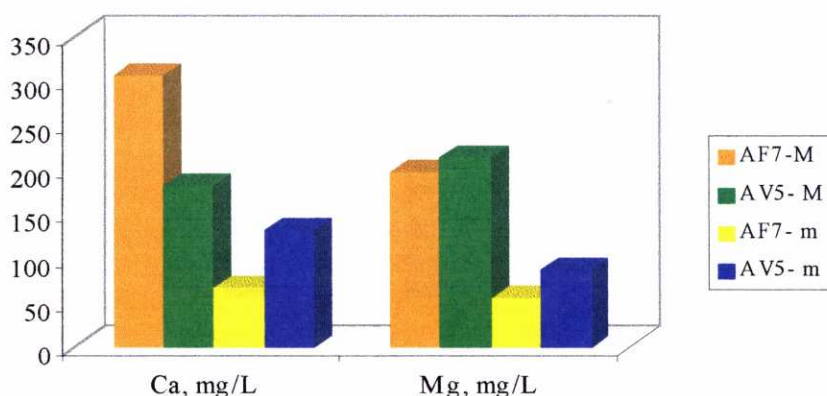
**Figura 80.** Variación estacional de los mayores (M) (primavera) y menores (m) (invierno) valores de pH y CE.10<sup>-1</sup>, de las muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

AF7 y AV5 tienen el valor mayor en verano y el menor en invierno de residuo seco. Pero los de AF7, son 1,60 y 51 veces superiores a los de AV5. Ello confirma de nuevo un mayor contenido de sales en la muestra del Xubia, tal y como corresponde a una marisma más contaminada frente a otra que prácticamente no está afectada por contaminación antrópica, industrial o agrícola, (Hart et al., 1988).

El contenido de hidrógenosulfuro mayor y menor coincide en ambas muestras, y lo presentan en otoño y verano, respectivamente.

Los máximos contenidos de magnesio y calcio se presentan en las dos muestras en la misma estación, otoño; pero mientras que el Ca es mayor en AF7 (aproximadamente 1,6 veces), el Mg es casi igual en las dos. (Figura 81)

La concentración más baja de calcio en AF7 (invierno), es la mitad de la encontrada en AV5 (primavera); la del magnesio (invierno en ambas), es 1, 5 veces mayor el de AV5 que la de AF7. Esto coincide con lo expresado en el trabajo de Hart et al., (1988) sobre la influencia que la dilución, por efecto del aporte de aguas de lluvia y escorrentía, ejerce en la calidad del agua de un río. (Figura 81)



**Figura 81.** Variación estacional del mayor (M) y menor (m) contenido de Ca y Mg (mg/L) en las muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

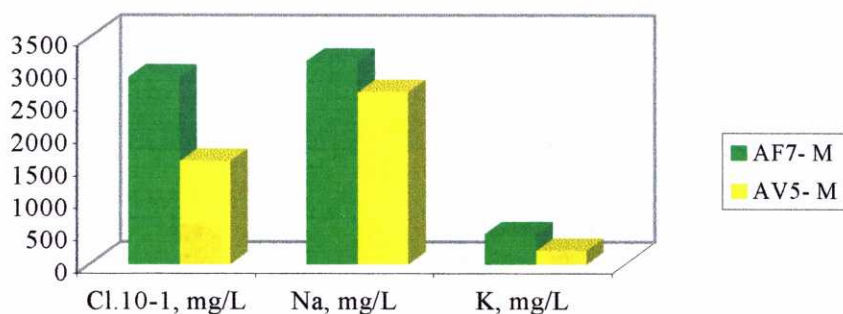
Los valores mayores de dureza cálcica de ambas muestras se presentan en verano, pero en AF7 es doble que en AV5. Los mínimos no tienen lugar en la misma estación ni varían del mismo modo. Así, en AF7 es en primavera, y un tercio del encontrado en AV5. Ello está de acuerdo con los resultados para ese parámetro en las aguas de los ríos que desembocan en cada una de las marismas y con los obtenidos por Koussouris et al., (1989) al estudiar las fuentes de contaminación agrícola, industrial y doméstica de una bahía griega. Asimismo, coinciden con lo expresado por Babich y



Stozky, (1983) en el trabajo que realizaron sobre diferencias en las características físicoquímicas de distintos sistemas acuáticos.

Los máximos contenidos de dureza magnésica y total los presenta AF7 (primavera) y AV5 (verano); los de AF7 son aproximadamente 1,5 veces mayores que los AV5.

AF7 tiene un contenido máximo de sodio casi igual al de AV5, pero no se presenta en la misma estación (verano y primavera, respectivamente). Por el contrario, el mínimo, coincide en el invierno; aunque en AF7 es la mitad que en AV5; confirmando la relación entre el contenido de sodio en el agua de la marisma y la estación climática (Rince et al., 1985; Schreier et al., 1980), así como los cambios espaciotemporales (Orive et al., 1989). (Figura 82)

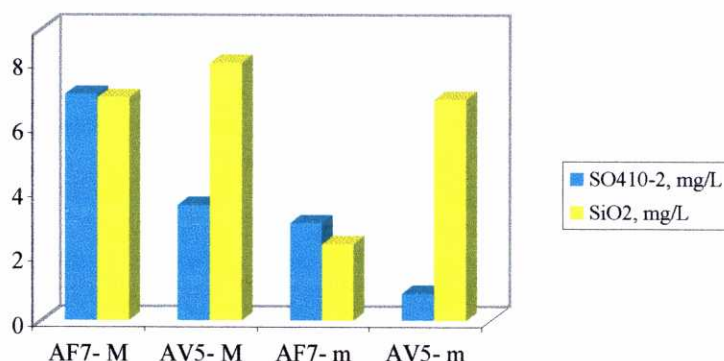


**Figura 82.** Máximos (M) contenidos estacionales de  $\text{Cl.10}^{-1}$ , Na y K (mg/L) de las muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

El menor contenido de potasio tiene lugar en invierno, aunque es ligeramente superior en AF7. En AF7 el máximo es en primavera, doble que el de AV5, que se presenta en otoño.

AF7 tiene el mayor y menor contenido de cloruros, en primavera e invierno respectivamente; en AV5 es en otoño e invierno, y son la mitad y la quinta parte, respectivamente. Ello demuestra, una vez más, la influencia del contacto con el agua marina, tal y como han señalado numerosos autores (Terriault y Lacroix, 1976). (Figura 82).

Los sulfatos presentan su menor concentración en ambas muestras en invierno, aunque en AF7 es superior al de AV5. La concentración máxima de AF7 (verano) y es doble que la de AV5 (otoño) (Figura 83). Ello confirma la influencia que la estación climática tiene sobre este parámetro tal y como indican Orive et al., (1989).



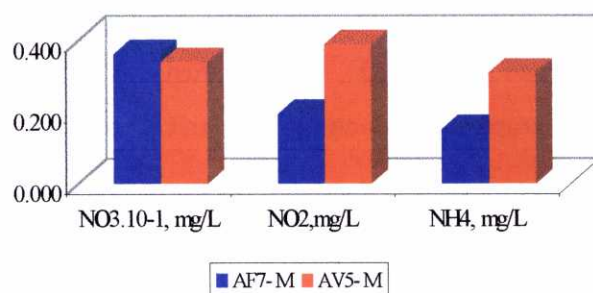
**Figura 83.** Máximo (M) y mínimo (m) contenido estacional de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{SiO}_2$  (mg/L) de las muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

La sílice en AV5 oscila dentro de un estrecho margen (1 mg/L) (máximo, verano; mínimo, otoño); mientras que en AF7 se presenta mayor variación (2,6 mg/L) (máximo, invierno; mínimo, primavera), lo cual ratifica que la sílice es principalmente aportada a la marisma por el agua del río que desemboca en ella tal y como indica Ganoulis (1991). (Figura 83)

### ***Parámetros relacionados con los procesos de degradación natural de la materia orgánica:***

AF7 tiene en primavera y verano el mayor y menor contenido de nitritos; mientras que en AV5 esto ocurre en otoño e invierno; siendo su valor máximo el doble del de AF7 y el mínimo casi igual. Ello coincide con la variación estacional expresada para este nutriente en el trabajo de Saad (1982). (Figura 84).

El máximo y mínimo contenido de amonio en AF7 se presentan en la misma estación que los de AV5; sin embargo, siguen la misma variación que el contenido de nitritos. (Figura 84 )

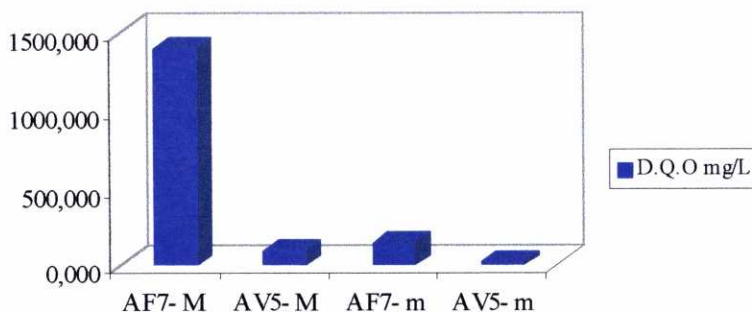


**Figura 84.** Contenidos máximos (M) de  $\text{NO}_3^- \cdot 10^{-1}$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NH}_4^+$  (mg/L) de las muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

El contenido de nitratos más elevado coincide para ambas muestras en valor y estación (otoño). El mínimo (primavera para ambas), es casi el triple en AF7 que en AV5. Ello indica, no sólo el origen antrópico de la contaminación (Ganoulis, 1991), sino la variación de la concentración de los contaminantes respecto a la distancia al punto de entrada de estos (Osman y Dorgham, 1987; Kunishi, 1988). (Figura 84)

Tanto el más alto contenido de fósforo como el menor son mayores en AV5; siendo también diferentes las variaciones estacionales.

Los valores extremos de la D. Q. O. en AF7 ocurren en otoño e invierno. En AV5 tienen lugar en primavera e invierno; siendo 15 y 6 veces inferiores a los de AF7. Ello indica la mayor contaminación de la marisma del río Xubia que recibe muchos más aportes orgánicos que la del Ferrerías. (Figura 85)



**Figura 85.** Máximo (M) y mínimo (m) valor estacional de la D. Q. O. (mg/L) en las muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

El máximo de boro en AF7 es cinco veces superior al de AV5. Ambas muestras tienen el mínimo en invierno, siendo el de AF7 doble que el de AV5; confirmando el origen antrópico de este contaminante, ya que AF7 se encuentra donde se recoge mayor caudal de aguas de drenaje procedentes de infiltraciones y escorrentías de terrenos abonados con fertilizantes de nitrógeno y fósforo, tal y como indica Hütter, (1984).

### ***Metales pesados:***

En la tabla 17 se relacionan las concentraciones máximas de metales y estación en que las presentan. Ajmal et al., (1988); Bisksham et al., (1991) han estudiado el contenido de metales en aguas, encontrando que el orden de su concentración en las mismas, varía mucho en función de la calidad de los aportes que reciben.

**Tabla 17.** Máximas concentraciones de metales en aguas de las marismas de los ríos Xubia (AF7) y Ferrerías (AV5).

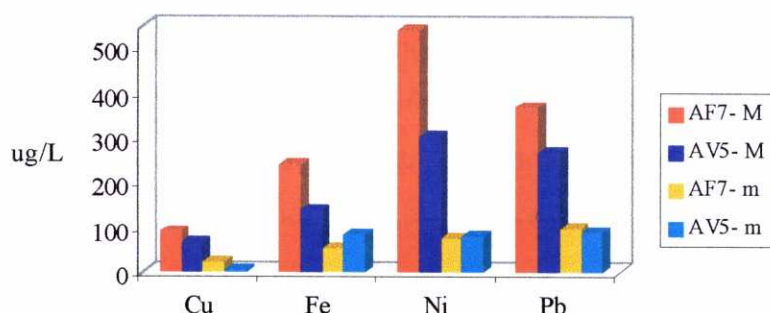
<b>Muestra</b>	<b>AF7</b>		<b>AV5</b>	
	<i>µg/L</i>	<i>Estación</i>	<i>µg/L</i>	<i>Estación</i>
<b>Ni</b>	540,0	Primavera	223,1	Primavera
<b>Fe</b>	241,7	Primavera	114,3	Otoño
<b>Pb</b>	369,2	Primavera	253,8	Otoño
<b>Cu</b>	92,1	Verano	37,1	Primavera
<b>Zn</b>	23,8	Verano	13,7	Otoño
<b>Cr</b>	55,0	Primavera	28,3	Primavera
<b>Ag</b>	34,2	Primavera	14,7	Otoño
<b>Mn</b>	65,6	Verano	23,8	Verano
<b>Cd</b>	39,7	Invierno	nd	

Así, en general AF7 tiene mayor concentración de todos los elementos metálicos analizados. Como esta muestra se tomó en las proximidades de los vertidos de una instalación industrial, esos datos indican la influencia que la cercanía a esa fuente de contaminación tiene sobre el contenido de metales en las aguas, tal y como ha sido

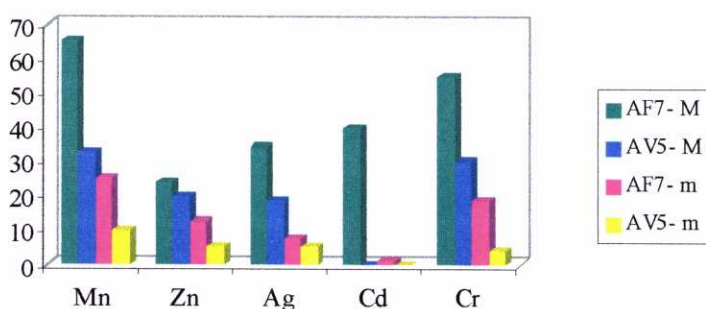


demostrado en los trabajos de diversos autores (Jinghua y Yongke, 1983; Cabrera et al., 1987; Rico et al., 1989; Apte et al., 1990). (Figura 86)

En AV5 no se detecta la presencia de Cd en ninguna estación, tal y como corresponde al agua de una marisma menos influenciada por una contaminación antrópica e industrial (Apte et al., 1990) y que está más en contacto con el agua dulce procedente del río que desemboca en ella que provoca un efecto de dilución, de acuerdo con los datos de Bayán y Dolz, (1995) y Biksham et al., (1991). (Figura 87).



**Figura 86.** Máxima (M) y mínima (m) concentración estacional de Cu, Fe, Ni y Pb (µg/L) en las muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

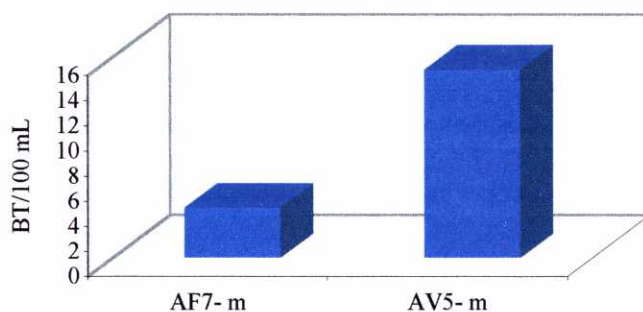


**Figura 87.** Máxima (M) y mínima concentración estacional de Mn, Zn, Ag, Cd y Cr (µg/L) en las muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

### ***Parámetros microbiológicos:***

AV5 tiene su mayor contenido de bacterias totales en invierno, mientras que en AF7 es en otoño y es más elevado. El mínimo es mayor (doble) en la primera, aunque en la misma estación para ambas, verano. Se aprecia pues, la influencia que la estación

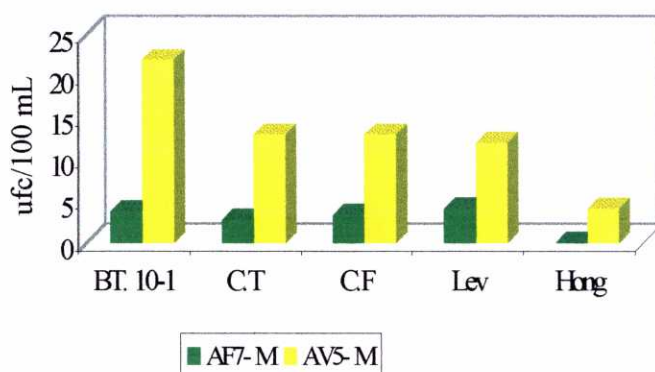
climática tiene sobre la actividad bacteriana, tal y como se expresa en los trabajos de Hall y Amy, (1990), Gocke y Rheinheimer, (1988). (Figura 88).



**Figura 88.** Mínimo (m) contenido de bacterias totales /100 mL, muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

Los máximos de coliformes totales y levaduras, se presentan en otoño; pero el encontrado para los coliformes totales en AV5 es 1,6 veces mayor del que se obtiene en AF7, por tener la primera una mayor influencia del agua de mar. Ello corrobora lo expuesto en el trabajo de Watling y Emmerson, (1991) sobre la relación entre la población microbiana y el origen del foco de contaminación. (Figura 89)

No se detectan en ninguna de ellas coliformes totales en invierno, debido a la reducción de la actividad microbiana en épocas de baja temperatura.



**Figura 89.** Contenido máximo/ 100 mL (M) de, bacterias totales, coliformes totales y fecales, levaduras y hongos, en las muestras AF7 y AV5 (marismas del Xubia y Ferrerías).

AV5 contiene la mayor concentración de coliformes fecales/ mL en otoño, no detectándose en invierno, al igual que en AF7, en la que el máximo valor es en primavera (Figura 89).

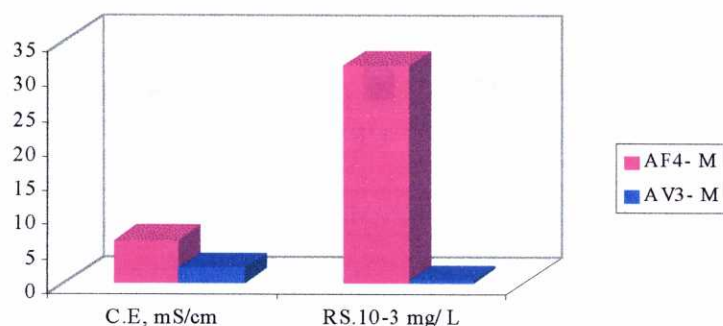
El contenido de hongos/ mL de AV5 es máximo en otoño y no están presentes en primavera; en AF7 no se detecta su presencia en ninguna estación.

**III.3.3.** Del estudio de los resultados obtenidos al analizar las muestras de aguas de los puntos de muestreo más alejados de la entrada de agua de mar en ambas marismas, (AF4 y AV3), se aprecia lo siguiente:

***Caracteres fisicoquímicos:***

AF4 y AV3 tienen los mayores valores de pH, en primavera; y los menores AF4 en invierno y AV3 en otoño. Esto está de acuerdo con lo expresado en el trabajo de Orive y Basaguren, (1989).

La conductividad específica no presenta los máximos, en ambas muestras, en la misma estación, AF4 en primavera y AV3, con un valor que triplica al anterior, en verano. Los menores se presentan en invierno; siendo el de AF4 mucho mayor que el de AV3. Ello demuestra, una vez más, que el agua de la marisma del río Xubia se encuentra más mineralizada (Ota et al., 1986; Orive y Basaguren, 1989). (Figura 90).



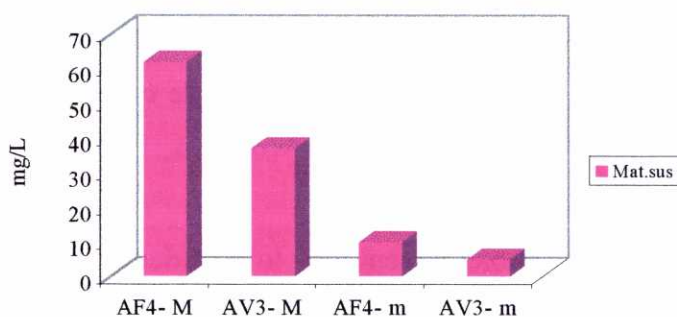
**Figura 90.** Valores máximos (M) estacionales de C.E (primavera- verano) y R.S.10<sup>-3</sup> (verano) de las muestras AF4 y AV3 (marismas del Xubia y Ferrerías).



Ambas tienen el mayor valor de dureza cálcica, magnésica y total en verano. AF4 es la que presenta valores más altos, tanto máximos como mínimos, y son mucho más elevados que los de AV3, debido a la mayor contaminación antrópica e industrial, coincidente con lo señalado en otros lugares (Hart et al., 1988)

Asimismo, ambas muestras contienen más residuo seco en verano; AF4 mucho más elevado que AV3 (Figura 90). En AF4 el mínimo se observa en otoño, y en AV3 en invierno. Ello pone de manifiesto la influencia que los aportes antrópicos, industriales y agrícolas tienen sobre el contenido de sales en el agua (Hart et al., 1988).

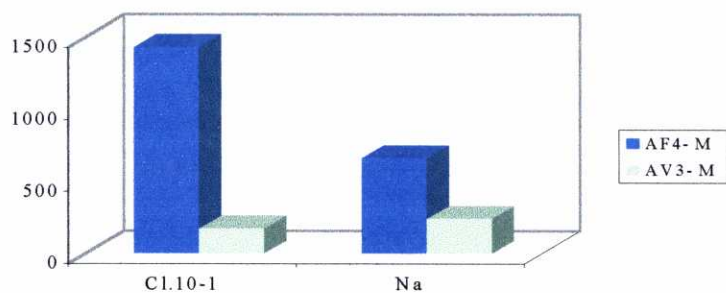
El máximo y mínimo de materias en suspensión de la muestra AF4 es doble del encontrado en AV3, coincidiendo con lo expresado en los párrafos anteriores para el residuo seco y la C. E de esas muestras. (Figura 91)



**Figura 91.** Valores máximos (M) (verano-primavera) y mínimos (m) (otoño-invierno) estacionales de Materias en suspensión, de las muestras AF4 y AV3 (marisma del Xubia y Ferrerías).

AF4 tiene unos contenidos máximo y mínimo de cloruros muy superiores a los de AV3 (verano e invierno, respectivamente). Ello está en concordancia con lo expresado en los trabajos de diversos autores (Marek y Szulkowska-Wojaczek, 1990; Petersen, 1990) (Figura 92).

AV3 tiene la que presenta la mayor concentración de hidrógenosulfuro (otoño e invierno; sin embargo, no se detecta en primavera), por el contrario, AF4 tiene el mayor valor en verano, y el menor en primavera y otoño.

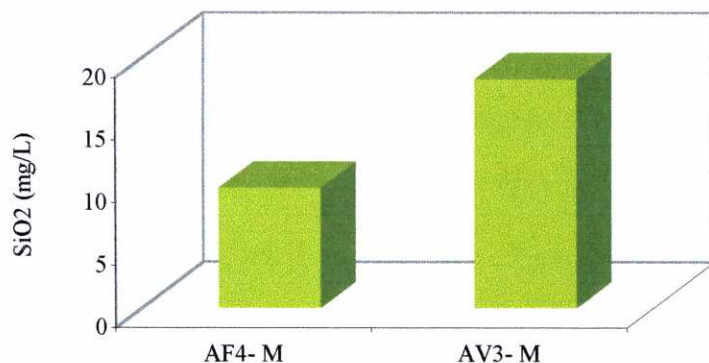


**Figura 92.** Valores máximos (M) (verano) estacionales de  $\text{Cl} \cdot 10^{-1}$  y Na, de las muestras AF4 y AV3 (marismas del Xubia y Ferrerías).

AV3 tiene la mayor concentración de hidrógenosulfuro (otoño e invierno; sin embargo, no se detecta en primavera), por el contrario, AF4 tiene el mayor valor en verano, y el menor en primavera y otoño.

En cuanto al contenido de sulfatos, AF4 presenta el más alto, mucho mayor que el de AV3 (primavera). Ambas tienen las menores concentraciones en invierno, debido a que la procedencia de los sulfatos en las aguas es de origen antrópico, industrial y agrícola (Petersen, 1990; Marek y Szulkowska-Wojaczek, 1990).

En AV3 la sílice es doble que en AF4, lo cual demuestra una vez más, que el aporte principal de sílice es el agua de río que desemboca en la marisma (Ota et al., 1986; Ganoulis, 1991). (Figura 93).



**Figura 93.** Valores máximos (otoño- verano) estacionales de  $\text{SiO}_2$ , muestras AF4 y AV3 (marismas del Xubia y Ferrerías).

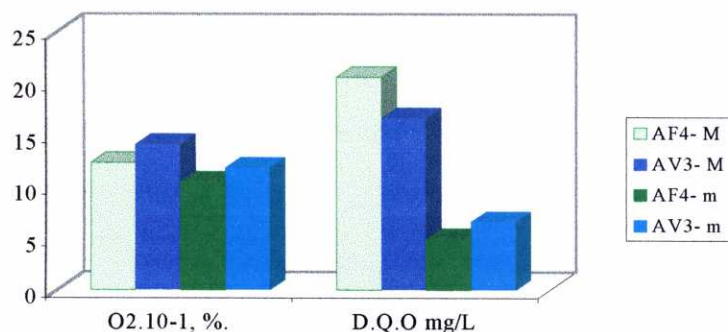
La máxima turbidez para ambas muestras se aprecia en verano aunque en AV3 es doble que en AF4. El mínimo es nulo en invierno para la muestra AF4, y en AV3 en otoño; ello concuerda con lo expresado por Eaton et al., (1980) sobre la naturaleza de las partículas en suspensión en aguas superficiales.

AF4 presenta las máximas concentraciones de calcio, magnesio y sodio en la misma estación, verano, mientras que AV3 las presenta en otoño. Los valores de AF4 son 15, 3,6 y 2,75 veces mayores que los de AV3.

***Parámetros relacionados con los procesos de degradación natural de la materia orgánica:***

Tanto los máximos como mínimos de oxígeno disuelto son casi iguales en las muestras de ambas marismas; los más elevados no coinciden en la época, aunque sí los mínimos (otoño). Ello confirma la tendencia de la variación estacional del oxígeno disuelto en aguas expresada en el trabajo de Schreier et al., (1980). (Figura 94)

Los contenidos y variaciones estacionales de cianuros coinciden en ambas muestras.



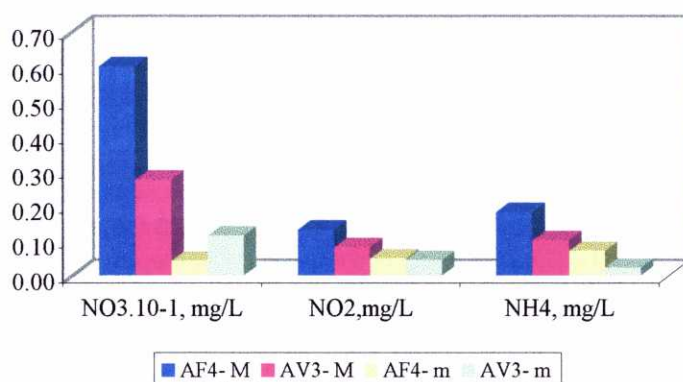
**Figura 94.** Valores máximos (M) (verano) y mínimos (m) (invierno) estacionales de O<sub>2</sub>.10<sup>-1</sup> y de D.Q.O de las muestras AF4 y AV3 (marismas del Xubia y Ferrerías).

AF4 presenta los valores más elevados de nitritos y amonio, en la misma estación. El contenido de amonio en AF4 es triple que en AV3, como corresponde a una



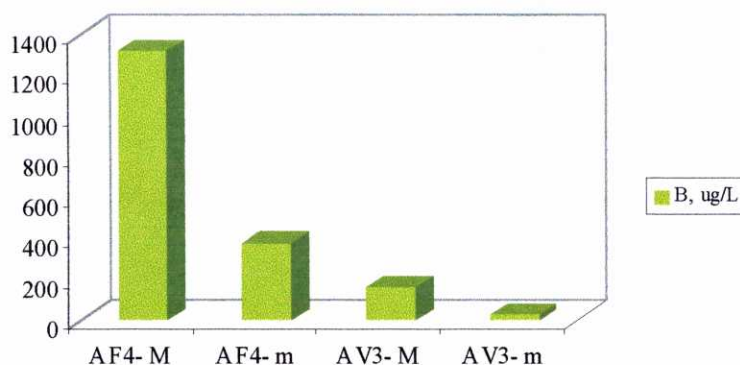
zona de mayor influencia antrópica (Fujita et al., 1987; Ott et al. 1988; Petersen, 1990). (Figura 95)

La máxima concentración de nitratos de AF4 es triple de AV3, y no coinciden en la misma época del año; mientras que si lo hacen las mínimas en ambas muestras, aunque es menor en AF4. Ello está de acuerdo con lo expresado por diversos autores sobre la influencia de la distancia al punto de entrada de los nutrientes en una marisma (Beck et al., 1987; Kunishi, 1988; Ott, 1990). (Figura 95).



**Figura 95.** Máximos (M) y mínimos (m) contenidos de  $\text{NO}_3^- \cdot 10^{-1}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_4^+$  (mg/L) estacionales de las muestras AF4 y AV3 (marismas del Xubia y Ferrerías).

La concentración más alta y menor de boro (1.616,67) de AF4 es mucho mayor que la de AV3. Ello ratifica una vez más el origen antrópico de este contaminante, al ser AF4 una zona donde vierten emisarios urbanos (Hütter, 1984). (Figura 96).



**Figura 96.** Máximo (M) y mínimo (m) contenido estacional de B ( $\mu\text{g/L}$ ) en las muestras AF4 y AV3 (marismas del Xubia y Ferrerías).



### ***Metales pesados:***

El orden de concentración de los metales en aguas (Ajmal et al., 1988; Biksham et al., 1991) varía mucho en función de la calidad de las aguas residuales que se aportan a la marisma. En la tabla 18 se relacionan las máximas concentraciones de metales de las muestras AF4 y AV3.

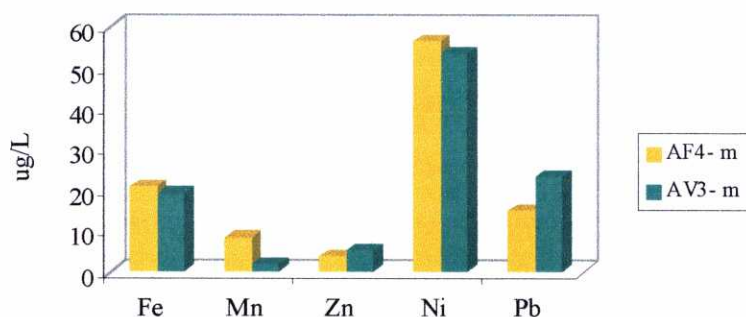
**Tabla 18.** Máximas concentraciones de metales de las muestras de aguas de las marismas de los ríos Xubia (AF4) y Ferrerías (AV3) y estación en que se presentan.

<b>Muestra</b>	<b>AF4</b>		<b>AV3</b>	
	<i>µg/L</i>	<i>Estación</i>	<i>µg/L</i>	<i>Estación</i>
<b>Ni</b>	258,3	Primavera	71,3	Primavera
<b>Fe</b>	135,0	Verano	21,2	Otoño
<b>Pb</b>	97,5	Primavera	40,0	Primavera
<b>Cu</b>	38,3	Verano	8,3	Otoño
<b>Zn</b>	11,7	Primavera	12,5	Verano
<b>Cr</b>	22,5	Primavera	Nd	
<b>Ag</b>	27,9	Verano	2,5	Verano
<b>Mn</b>	45,8	Verano	8,0	Invierno
<b>Cd</b>	7,5	Verano	Nd	

AF4, tal y como corresponde a una zona con mayor influencia industrial, agrícola y urbana, presenta un mayor contenido de los metales analizados, tal y como ha sido señalado por diversos autores (Gardner, 1976; Danielsson et al., 1983; Adde, 1980; Irmer et al., 1988) en distintas zonas del mundo.

En AV3 no se ha detectado ni cromo ni cadmio en ninguna estación.

Las concentraciones mínimas de Fe, Ni y Pb, son casi iguales en ambas muestras, aunque en AF4 en la misma estación, y en AV3 es en invierno el mínimo de Fe, y en verano los de los otros dos. (Figura 97).

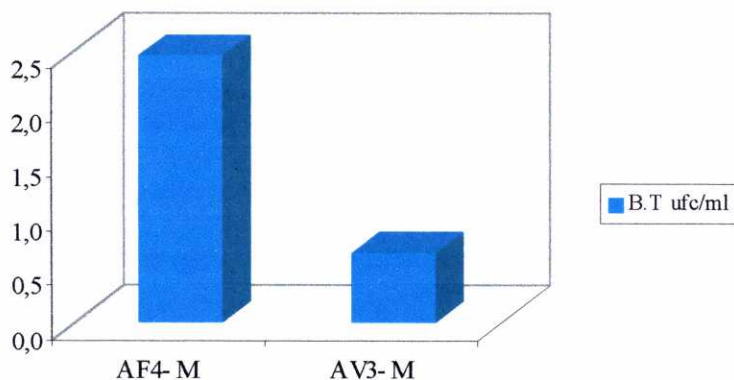


**Figura 97.** Mínimas concentraciones (m) de Fe, Mn, Zn, Ni y Pb ( $\mu\text{g/L}$ ) en las muestras AF4 y AV3 (marismas del Xubia y Ferrerías).

AF4, en invierno, tiene los mínimos contenidos de Cu, Mn, Zn y Ag; los de Cu y Mn y son mayores que los de AV3 aunque ésta los presenta en primavera.

### ***Parámetros microbiológicos:***

El máximo contenido de bacterias aerobias y coliformes totales de AF4 y AV3 se da en otoño e invierno, respectivamente. AF4 presenta los más elevados (Figura 98)



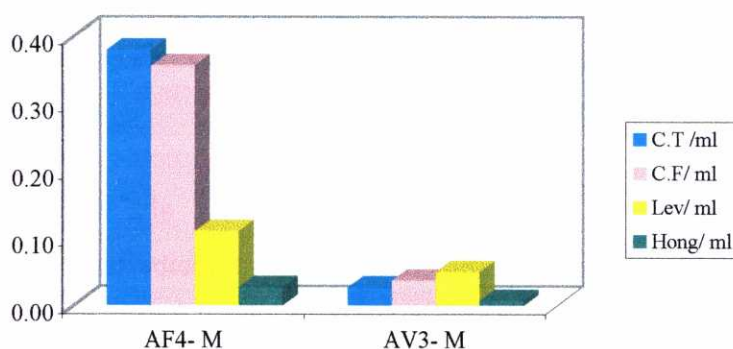
**Figura 98.** Valores estacionales máximos (M) de bacterias totales (ufc/mL) en las muestras AF4 y AV3 (marismas del Xubia y Ferrerías).

Los datos anteriores ponen una vez más de manifiesto la relación entre la contaminación antrópica, por descargas de emisarios urbanos en sus aguas, y el desarrollo de microorganismos en las aguas estuarinas tal y como señalan Geldreich, (1981) y Hornor, (1974).

En ambas muestras no se detectan coliformes totales, ni fecales, ni hongos durante el invierno; lo cual está en concordancia con lo expuesto por diversos autores (Gocke y Rheinheimer, 1988).

Es AF4 en otoño, la muestra que tiene el mayor contenido de coliformes fecales; con un valor 10 veces superior al de AV3. (Figura 99).

El máximo de levaduras de AF4, es doble del encontrado en AV3. En invierno no se detectan en AF4, y en AV3 el mínimo ocurre en primavera.



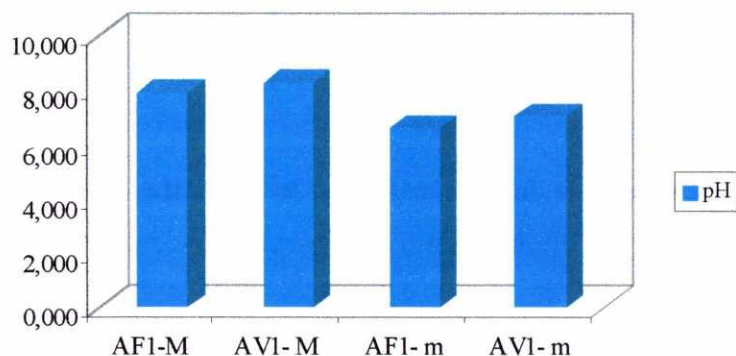
**Figura 99.** Valores máximos (M) (otoño) y mínimos (m) (invierno) estacionales de bacterias totales, coliformes totales y fecales, de las muestras AF4 y AV3 (marismas del Xubia y Ferrerías).

**III.3.4.** Al comparar las muestras de aguas de los puntos de muestreo situados entre los puntos más alejado y más cercano a la entrada de agua de mar en ambas marismas, (AF1 y AV1), se aprecia lo siguiente:

#### *Caracteres fisicoquímicos:*

Tanto AF1 como AV1 tienen el valor más alto de densidad otoño, siendo en AF1 prácticamente igual al de AV1. El menor de ambas muestras, no se presenta en la misma estación, (AF1, invierno; AV1, primavera).

AV1 tiene un máximo de pH superior al de AF1. Los mínimos siguen esa misma tendencia, aunque en invierno. Variaciones estacionales que concuerdan con Orive et al., (1989) y Egborge (1990). (Figura 100)



**Figura 100.** Valores máximos (M) y mínimos (m) (invierno) estacionales del pH de las muestras AF1 y AV1, marisma del Xubia y Ferrerías.

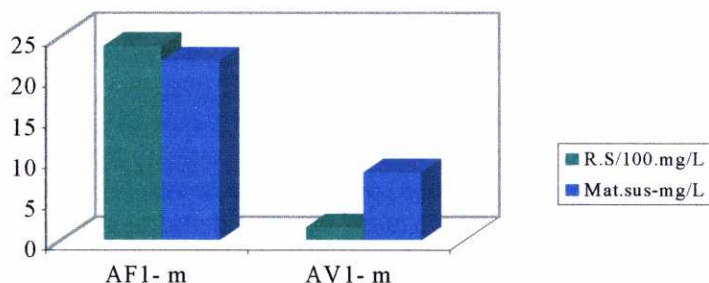
AF1 tiene la C.E máxima y mínima más alta que AV1 debido a las características de un agua más mineralizada y que recibe mayor aporte de emisarios urbanos, agrícolas e industriales, tal y como se ha expresado anteriormente (Ota et al., 1986; Orive y Basaguren, 1989).

Los valores máximos de dureza cálcica, magnésica y total, se presentan verano en ambas muestras. En AF1, la primera y última son mayores que los de AV1, mientras que la segunda casi tiene el mismo valor. Los mínimos no ocurren en la misma estación. Coinciden los de la dureza cálcica, mientras que la magnésica y la total son mayores los valores de AF1 que los de AV1, como corresponde a un agua con mayor influencia de contaminación antrópica y contacto con el agua marina (Marek y Szulkowska-Wojaczek, 1990).

Tanto AF1 como AV1 tienen el menor residuo seco en invierno, pero el de AF1 es mucho mayor que el de AV1. El máximo de AF1, verano, es mayor que el de AV1, otoño. Ello se debe a una más acusada mineralización en AF1, tal y como ha sido expresado repetidamente (Orive y Basaguren, 1989; Ota et al., 1986).



Las materias en suspensión son menores en invierno en ambas muestras, siendo en AF1, el triple del de AV1. En cambio los máximos no se presentan en la misma estación, AF1 en otoño, 10 veces superior al de AV1 (invierno). (Figura 101)



**Figura 101.** Mínimos (m) valores estacionales (invierno) de Residuo seco/100 y Materias en suspensión (mg/L), de las muestras AF1 y AV1, marisma del Xubia y Ferrerías.

Los contenidos mayores y menores de calcio y magnesio, se dan en la misma estación (otoño e invierno, respectivamente).

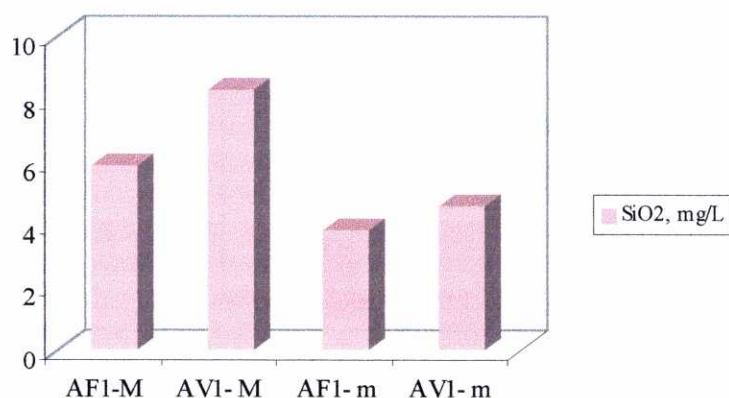
AF1 tiene los máximos de sodio (verano) y potasio (primavera). Los mínimos se presentan en invierno en ambas.

El contenido de sulfatos mayor y menor de AF1 coincide en estación (verano e invierno, respectivamente) con los que presenta AV1, sin embargo son más elevados los encontrados en AF1. Ello demuestra, una vez más, el origen antrópico de este contaminante, tal y como se ha indicado anteriormente, (Petersen, 1990).

Las concentraciones máxima y mínima de cloruros en AF1 coinciden en estaciones con las de AV1; siendo los de AF1 mayores que de AV1; ello esta de acuerdo con lo establecido por diversos autores (Marek y Szulkowska-Wojaczek, 1990).

La máxima y mínima concentración de sílice de AV1 es en primavera y otoño, respectivamente; en AF1 es en invierno y primavera. Los valores de AV1 son mayores que los de AF1, tal y como corresponde a un agua con mayor contacto con agua dulce

procedente del río que desemboca en la marisma (Ota et al., 1986; Ganoulis, 1991). (Figura 102)



**Figura 102.** Valores máximos (M) (invierno- primavera) y mínimos (m) (primavera- otoño) de SiO<sub>2</sub>, muestras AF1 y AV1 (marismas del Xubia y Ferrerías).

En cuanto al mayor y menor contenido de hidrogenosulfuro se presenta ambas en la misma estación, (otoño y verano, respectivamente). El máximo de AV1 es casi el cuádruple del obtenido en AF1, coincidiendo con el valor más bajo de oxígeno disuelto en la primera.

El máximo y mínimo valor de turbidez lo presentan ambas muestras en la misma estación, verano y otoño, respectivamente. En AF1 son mucho más elevados que en AV1, como corresponde a un agua con mayor contenido de materias en suspensión, datos que concuerdan con lo expuesto en diversos trabajos (Bobo y Renn, 1980; Ott et al., 1987; Orive et al., 1989).

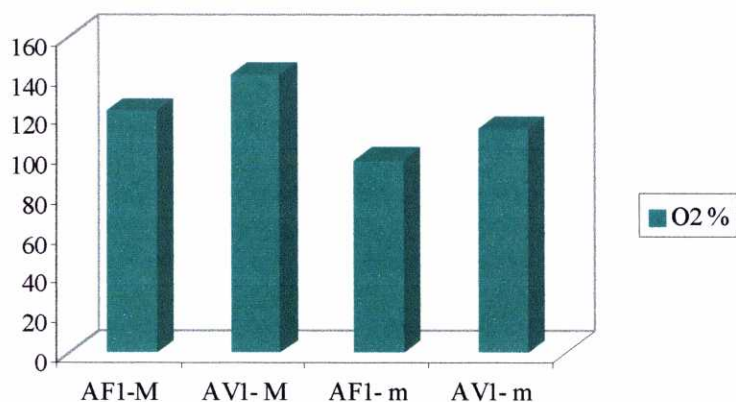
### ***Parámetros relacionados con los procesos de degradación natural de la materia orgánica:***

Es AF1 (en invierno) la que tiene el mayor contenido de nitritos, mientras que AV1 en esa estación presenta el menor. En verano, AF1 tiene el mínimo y AV1 el más alto. Ello concuerda con lo expresado por diversos autores (Saad, 1982; Meybeck et al., 1988; Gilbert, 1990) sobre la transformación de los nitritos en nitratos y amonio, así como con el origen de la entrada de los mismos a las aguas estuarinas

AF1 en invierno tiene la mayor concentración de nitratos, doble de la encontrada en AV1, aunque en ésta en verano. Los contenidos mínimos tampoco coinciden en la misma estación, y sigue siendo mayor el valor de AF1. Esas variaciones estacionales de nitratos coinciden con los resultados expresados en el trabajo de Saad (1982).

Sin embargo, en ambas muestras coinciden en las mismas estaciones el mayor y menor contenido de fósforo, (verano y primavera, respectivamente). En AF1, son ligeramente mayores que en AV1. Estos datos están en concordancia con lo expresado por diversos autores en trabajos en los que se pone de manifiesto la influencia de la entrada de nutrientes en la calidad de las aguas estuarinas (Meybeck et al., 1988; Beck et al., 1987).

AF1 presenta la concentración de boro más alta en verano, 2,75 veces mayor que la de AV1 en otoño. La menor se da en ambas en invierno; siendo superior la de AF1. Esto identifica una vez más la procedencia de este contaminante, aportado por las aguas drenadas e infiltradas a través de los terrenos agrícolas próximos a AF1 abonados con fertilizantes a base de nitratos y fosfatos, (Hütter, 1984).



**Figura 103.** Valores máximos (M) (otoño- verano) y mínimos (m) (verano- otoño) estacionales del O<sub>2</sub> disuelto, muestras AF1 y AV1 (marismas del Xubia y Ferrerías).

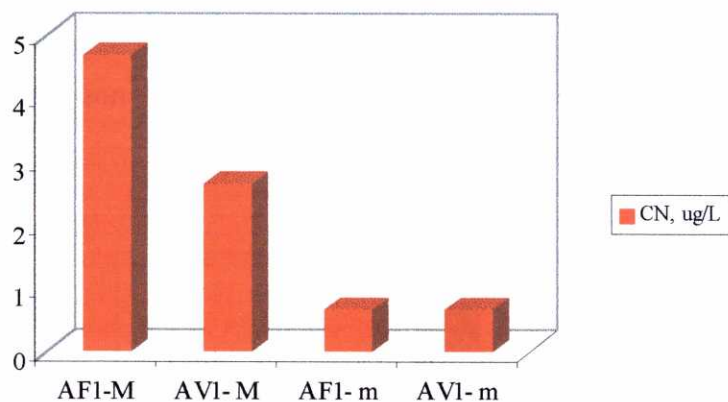
El mayor y menor contenido de oxígeno disuelto es el de AF1 en otoño y verano respectivamente; mientras que en AV1 es máximo en verano y mínimo en otoño. En la primera esos contenidos son algo mayores, debido a la influencia antrópica,



industrial y agrícola, (Bobo y Renn., 1980; Rince et al., 1985; Schreier et al., 1980). (Figura 103)

Los máximos de D. Q. O. no coinciden ni en estación ni en cuantía. En AF1 es en otoño, 7 veces mayor que el de AV1 (verano). Ello se debe a que es más acusada la influencia antrópica en la primera donde existe un vertedero incontrolado de basuras urbanas. Los resultados coinciden con lo expresado por diversos autores (Naiman y Sibert, 1978; Wafar et al., 1989; Laane et al., 1990) para otras zonas.

El mayor contenido de cianuros en AF1 (verano) es el doble que en AV1 (otoño); el mínimo coincide en las dos, pero en primavera y verano, respectivamente. (Figura 104)



**Figura 104.** Valores máximos (M) (verano- otoño) y mínimos (m) (primavera- verano) estacionales de CN<sup>-</sup>, muestras AF1 y AV1 (marismas del Xubia y Ferrerías).

### ***Metales pesados:***

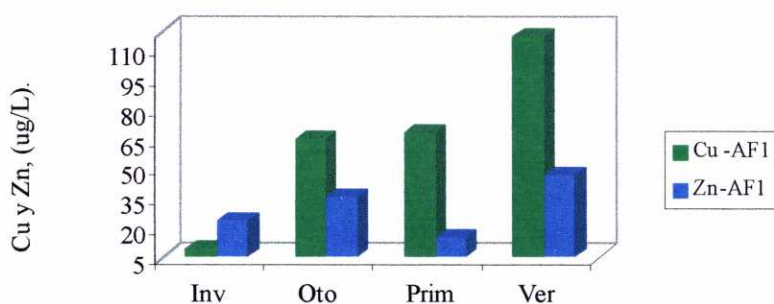
En la tabla 19 se relacionan las concentraciones máximas encontradas así como la estación en que éstas se presentan.

**Tabla 19.** Máximas concentraciones de metales de las muestras de aguas de la marisma del río Xubia (AF1) y Ferrerías (AV1) y estación en que se presentan.

<b>Muestra</b>	<b>AF1</b>		<b>AV1</b>	
	$\mu\text{g/L}$	<i>Estación</i>	$\mu\text{g/L}$	<i>Estación</i>
<b>Ni</b>	439,2	Primavera	229,0	Verano
<b>Fe</b>	432,2	Verano	117,9	Otoño
<b>Pb</b>	386,7	Verano	160,5	Verano
<b>Cu</b>	117,1	Verano	71,3	Verano
<b>Zn</b>	47,1	Verano	31,7	Verano
<b>Cr</b>	30,0	Primavera	22,7	Primavera
<b>Ag</b>	25,0	Primavera	24,7	Otoño
<b>Mn</b>	22,2	Otoño	51,7	Otoño
<b>Cd</b>	22,3	Otoño	26,7	Otoño

Solamente el manganeso y el cadmio presentan un contenido máximo más elevado en AV1 que en AF1. La primera tiene más alta concentración de Cd en otoño y no se detecta ni en invierno ni en verano, por lo que su presencia pudiera considerarse como debida a un vertido puntual (Apte et al., 1990).

Ambas muestras tienen las mismas estaciones los máximos y mínimos de cobre y plomo (verano- invierno), manganeso (otoño- invierno) y cromo (primavera- otoño). (Figura 105)



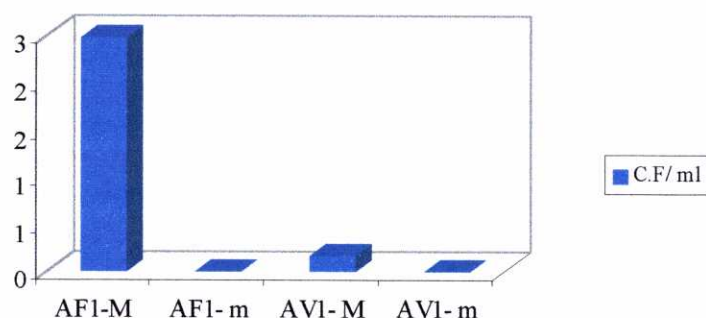
**Figura 105.** Variación estacional del contenido de Cu y Zn ( $\mu\text{g/L}$ ) en la muestra AF1, marisma del río Xubia

Son más altos los contenidos máximos de los elementos metálicos en AF1, datos que concuerdan con lo expresado en diversos trabajos realizados en otras zonas (Gardner, 1976; Danielsson et al., 1983; Adde, 1980; Irmer et al., 1988).

### ***Parámetros microbiológicos:***

Tanto en AF1 como en AV1 se encuentra la mayor cantidad de coliformes fecales en primavera, pero en AF1 es mayor que en AV1, lo que indica la procedencia antrópica de este microorganismo (Noel y Simard, 1975; Yoshikura et al., 1980). (Figura 106)

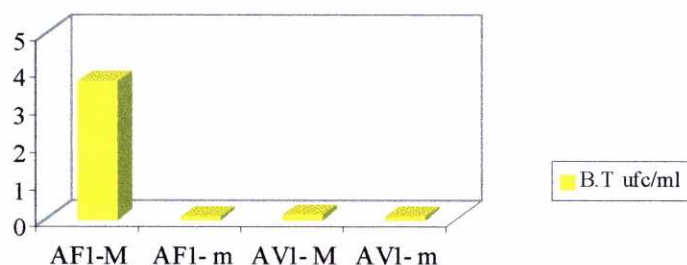
En cada una de las muestras hay dos estaciones en la que no se detecta la presencia de esos microorganismos (invierno y otoño, para AV1 e invierno y verano para AF1).



**Figura 106.** Valores máximos (M) (primavera) y mínimos (m) (invierno) estacionales de coliformes fecales, muestras AF1 y AV1 (marismas del Xubia y Ferrerías).

Mientras que en AV1 no se acusa la presencia de coliformes totales en ninguna estación, en AF1 no se detectan, al igual que con los fecales, en invierno y verano.

El máximo de bacterias totales en AF1 tiene lugar en primavera y es mucho mayor que el de AV1. Ambas tienen los menores contenidos en verano, (el de AF1 mayor que el de AV1). Ello coincide con los datos de Yoshikura et al., (1980) sobre la influencia de la estación en el crecimiento de la población bacteriana de las aguas estuarinas. (Figura 107)



**Figura 107.** Máximos (M) (primavera- otoño) y mínimos (m) (verano) contenidos estacionales de bacteria totales (ufc. mL<sup>-1</sup>) en las muestras AF1 y AV1, marismas del Xubia y Ferrerías.

AF1 es la que presenta el mayor contenido de levaduras, mucho más elevado que el de AV1. En AF1 no se detectan estos microorganismos ni en invierno ni en verano, y AV1 tiene el mínimo de ellos en primavera.

Sólo se aprecia la presencia de hongos en ambas muestras en otoño en AF1 y en primavera en AV1.

**III.3.5.** Del estudio comparativo global de ambas marismas se deduce lo que sigue:

Los caracteres fisicoquímicos, los parámetros relacionados con los procesos de degradación natural de la materia orgánica y el contenido de metales de las muestras de aguas de la marisma del río Xubia resultan ser mucho mayores, en general, que los correspondientes de la marisma del Ferrerías, coincidiendo con que la primera de las marismas tiene una mayor contaminación debido a los aportes industriales, urbanos y agrícolas que recibe.

Por otra parte, también influye en esas apreciaciones la diferente naturaleza de las rocas del lecho del río y de la marisma en sí, así como la diferente orografía de la misma que dificulta o facilita, dependiendo de los casos, el aporte de agua de mar al interior de la ría, con la consiguiente extracción y dilución de los contaminantes aportados por las aguas vertidas en las marismas, o el aporte de nutrientes en cantidades

mayores a las que las aguas de las marismas necesiten en su caso, con lo cual se podría favorecer la aparición de una situación de eutrofización de las aguas de ciertas zonas de esas marismas.

En general, la contaminación microbiológica es ligeramente superior en la muestra del Ferrerías, ya que en ella se reciben aportes de origen ganadero, produciéndose una sinergia entre la influencia antrópica y biótica que tiene lugar en esa marisma, tal y como ha sido expresado en diversos trabajos (Noel y Simard, 1975; Geldreich, 1981; Watling y Emmerson, 1981; Fujita et al., 1987).

#### **III.3.4. Estudio estadístico de los resultados obtenidos en los análisis de las aguas de ambas marismas.**

Se ha realizado el estudio de las correlaciones, varianza, variabilidad temporal y espacial (Anexo III) de los diferentes parámetros que han sido determinados en las muestras de aguas, suelos y sedimentos, con el objetivo de establecer la interdependencia entre ellos.

En los casos en que aparecieron diferencias significativas se efectuaron los tests de rangos múltiples de medias.

Aunque para dicho estudio se han utilizado todos los datos disponibles (Anexo I), en este apartado se estudiarán, fundamentalmente, los resultados del tratamiento estadístico referentes a los metales contenidos en todas las muestras, por ser los elementos comunes a todas ellas y porque su concentración pudiera ser un apreciable índice de contaminación.

Del análisis de los datos de correlación entre los contenidos de los distintos metales en las aguas de ambas marismas (III.1., Anexo III), se deduce una estrecha correlación positiva entre las concentraciones de los metales sobre todo entre los alcalinos y alcalinotérreos aunque también es destacable la existente entre la de Zn y Ni con la de Cu ( $r = 0,6147$  y  $0,6374$ , respectivamente).



En el caso de la marisma del río Xubia se mantiene la estrecha correlación positiva entre los contenidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, pero es de destacar la fuerte relación existente entre los contenidos de Pb y Fe ( $r=0,6393$ ), probablemente debido a que los vertidos de una empresa metalúrgica situada en la zona aportan conjuntamente ambos metales.

Aunque menos intensa, seguramente debido a los mismos vertidos, se presenta estrecha correlación entre Cu y Zn ( $r=0,5858$ ), Ni ( $r=0,6454$ ) y Pb ( $r=0,5818$ ), así como entre estos dos últimos ( $r=0,5450$ ).

En la marisma del río Ferrerías se presenta fuerte correlación positiva prácticamente entre todos los contenidos de cationes metálicos.

Como las concentraciones de metales en las aguas de esta marisma, son muy inferiores a las de las del río Xubia, se deduce que éstas proceden de la meteorización de las rocas del entorno y de aportes a través de la escorrentía a las aguas del río, por tanto son de origen natural.

El análisis estadístico de los datos mensuales de los contenidos metálicos en las aguas (III.1., Anexo III,) evidencia aún más lo indicado anteriormente, ya que en la marisma del río Xubia se presentan estrechas correlaciones entre los contenidos de metales pesados de modo ocasional (Cu y Fe,  $r=0,9884$ , dic.94; Pb y Fe y Ni, mar.95,  $r=0,9846$  y  $0,9720$  respectivamente, etc.) lo cual indica vertidos esporádicos en ella.

Sin embargo, en las aguas de la marisma del río Ferrerías los coeficientes de correlación son elevados entre todos los metales y a lo largo de todo el período de estudio, lo cual, teniendo en cuenta los bajos valores de casi todos ellos, indica el origen terrígeno de estos metales en las aguas.

Al estudiar las correlaciones existentes entre diversos parámetros químicos de las aguas de la marisma del río Xubia (III.3, Anexo III) se ha encontrado una estrecha

correlación negativa entre el ion cloruro y la sílice, y el ion sulfato y la sílice, mientras que entre cloruro y boro, es positiva. La relación entre la influencia antrópica y el aporte de agua marina en esta marisma se pone de manifiesto una vez más.

En las aguas de la marisma del río Ferrerías se ha encontrado estrecha correlación positiva entre los fosfatos y la sílice y el cianuro con el hidrogenosulfuro; siendo negativa esa correlación en el caso del boro y la sílice. Ello evidencia una vez más la influencia esporádica de los aportes agrícolas, antrópicos y de agua de mar a las aguas de las marismas.

Al efectuar el estudio de las correlaciones espaciales y temporales de las aguas de cada marisma (III.3., Anexo III,) la práctica ausencia de correlación entre los diferentes aniones y cationes no metálicos analizados, vuelve a poner de manifiesto que sólo esporádicamente se producen vertidos en ambas marismas, de tipo industrial en la del Xubia y de origen agrícola en la del Ferrerías.

La interpretación de los análisis de varianza realizados comparando los contenidos metálicos, elemento a elemento, en ambas marismas (III.2.1., Anexo III,) indica diferencias altamente significativas entre los contenidos de Mn y Pb, y muy significativas entre los de Zn y Ni, lo cual vuelve a evidenciar los aportes antrópicos recibidos por la marisma del río Xubia.

La variabilidad temporal (III.2.2, Anexo III) de las concentraciones metálicas en las aguas de las zonas estudiadas, muestra que no existe variación significativa a lo largo del tiempo en las aguas de la marisma del río Ferrerías y, sin embargo en el caso de la del río Xubia, en ciertos períodos y para algunos elementos como Cu y Pb, hay contenidos significativamente diferentes entre unos meses y otros, lo cual vuelve a confirmar la influencia de los vertidos en la calidad de estas aguas.

Al analizar la variabilidad espacial para los contenidos de metales en ambas marismas se aprecian (III.2.3., Anexo III) diferencias significativas entre los contenidos de los distintos metales para los diversos puntos de muestreo. Ello se debe al distinto



efecto de la acción antrópica y al de la influencia del aporte del agua de mar y del agua dulce en los diferentes lugares.

Al comparar ambas marismas los análisis de varianza de los diversos parámetros químicos (III.4.1., Anexo III), denotan diferencias significativas en los contenidos de sulfatos, nitratos, amonio y boro en las aguas, con mayores concentraciones en la marisma del río Xubia. Esto confirma, una vez más, la influencia que los aportes antrópicos, agrícolas y de agua marina, tiene sobre la calidad de las aguas de las marismas.

El análisis de la variabilidad temporal muestra una significativa diferencia a lo largo del tiempo (III.4.2., Anexo III) en los contenidos de nitrato, amonio e hidrogenosulfuro, en las aguas de ambas marismas, aunque en la del río Ferrerías es menos acusada, tal y como corresponde a una zona en la que los vertidos son menores.

El estudio de la variabilidad espacial pone de manifiesto que los contenidos de cloruros, sulfatos, sílice, fosfatos y boro son significativamente diferentes en los distintos lugares de muestreo en las dos marismas estudiadas (Anexo III, III.4.3.). Ello confirma, una vez más, la relación existente entre los parámetros químicos de las aguas de esas marismas y los aportes de los efluentes, industriales, agrícolas, y de las aguas de río y marinas.

### **III.4. SUELOS.**

#### **III.4.1. pH y actividad biológica.**

El pH de los suelos, medido en agua, no es un parámetro estable ya que se ve modificado por los aportes que recibe, aunque estos afectan más al pH en KCl, por la estación del año y por la vivacidad de la vegetación (Clerc et al, 1982). El efecto de estos dos últimos factores está relacionado con la concentración de CO<sub>2</sub> del suelo ya que

la actividad microbiana y la respiración de las raíces aumentan este compuesto lo cual causa descensos del pH (Olson et al, 1987).

El pH es una de las propiedades más importantes del suelo ya que ejerce efectos decisivos sobre las características físicas, químicas y biológicas del mismo y sobre la vegetación (Guigou et al, 1989).

A pHs inferiores a 6 se aprecia una ralentización de la actividad biológica (Fayolle, 1991) por lo que procesos microbianos, como nitrificación o fijación de N atmosférico, desaparecen totalmente (Porta et al, 1986 y 1987; Bianchi, 1989).

En cambio en los suelos neutros o ligeramente alcalinos el número de microorganismo es superior, especialmente cuando abundan los carbonatos (Fabre y Klockmann, 1990) con lo cual se favorece la mineralización de la materia orgánica poco humificada. Si el pH del suelo es muy elevado también se afectan los procesos microbianos.

Valores de pH próximos a la neutralidad favorecen la bioasimilabilidad de nutrientes, mientras que valores de pH muy ácidos o demasiado básicos provocan precipitaciones e insolubilizaciones (Ortiz et al., 1995).

También, acidez o basicidad extremas causan efectos nocivos sobre la estructura del suelo. En condiciones alcalinas y con abundancia de  $\text{Na}^+$  estos iones desplazan al  $\text{Ca}^{2+}$  fuera del complejo de cambio y pueden ocurrir fenómenos de dispersión.

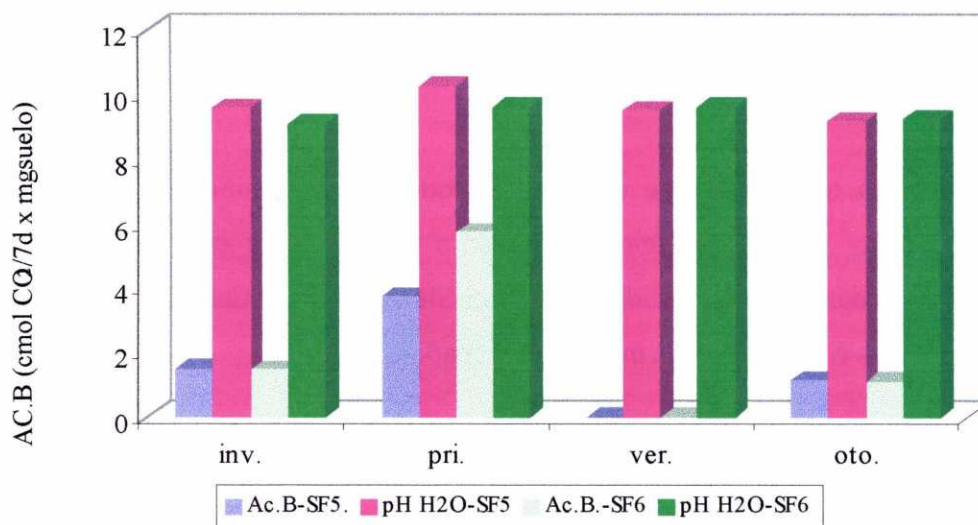
La relación entre pH y textura es también de gran interés ya que para suelos de textura arenosa, por encima de 6,6 se producen problemas para el desarrollo vegetal.

## Suelos de la marisma del río Xubia.

Las muestras de suelos procedentes de esta marisma presentan unos valores de pH en que van desde fuertemente básicos (SF1 y, sobre todo, SF5 y SF6) hasta ligeramente ácidos de 5,10 en SF7 y de 5,57 en SF4.

Los suelos situados en las proximidades de una industria metalúrgica (SF5 y SF6), así como los cercanos a vertederos de escombros presentan valores anormalmente altos de pH, lo cual muestra, ya con este sólo parámetro (Tablas 81 y 95 del Anexo I) la influencia antrópica por la que están afectados. Reciben aportes básicos, bien procedentes de los materiales de construcción o derribos, o bien carbonato cálcico junto con las escorias, también alcalinas y residuos procedentes de la empresa metalúrgica.

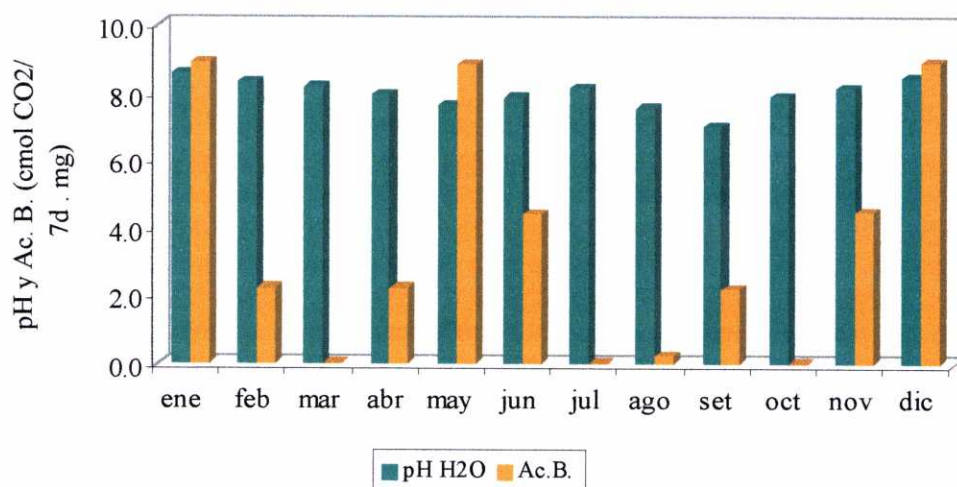
Al analizar los datos de cada uno de los suelos se aprecian, en las muestras más afectadas por los vertidos (Figura 108), variaciones sustanciales a lo largo del tiempo, que no se corresponden con cambios de otros parámetros, como la actividad biológica que supondría una cierta acidificación y que no da lugar, por estos grandes aportes, a disminuciones de pH.



**Figura 108.** Valores medios estacionales de la Actividad biológica (cmol CO<sub>2</sub>/ 7d. mg) y del pH de las muestras de suelos SF5 y SF6. Marisma del río Xubia.

De todos modos, y a causa de la alta alcalinidad de la mayoría de las muestras, la actividad biológica del suelo es prácticamente inexistente.

El suelo SF1 presenta un pH básico a lo largo de los 12 meses de muestreo (Tabla 39, Anexo I), superior a 8 la mayor parte del año y, si bien disminuye ligeramente en los meses de primavera, hecho que podría atribuirse a ligeros aumentos de la actividad biológica (Figura 109), los niveles más bajos se presentan en setiembre (Tabla 39, Anexo I) donde la actividad biológica no es más elevada que en otras épocas.



**Figura 109.** Variación de la Actividad biológica (cmol CO<sub>2</sub>/ 7d. mg) y del pH a lo largo del periodo de muestreo. Muestra SF1, suelo de la marisma del río Xubia.

Por otra parte, los cambios en dicha actividad no se corresponden con los habituales ocasionados por variaciones estacionales, sino que los valores más altos se presentan en Enero y Febrero.

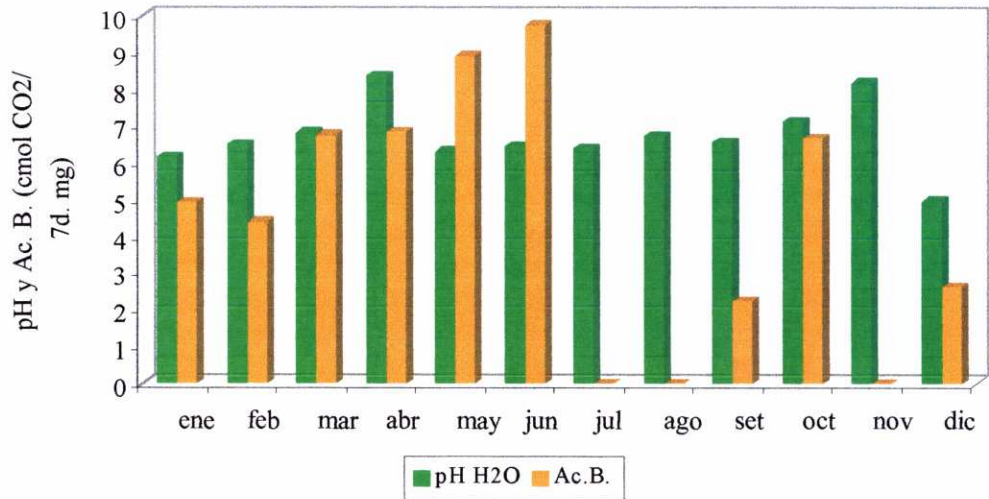
Ello indica que aportes de escombros, con elevadas cantidades de cal, y de basuras domésticas, con alto contenido orgánico a veces parcialmente descompuestas, provocan variaciones que no coinciden con las oscilaciones normales en dicha actividad en suelos naturales o agrícolas con manejos adecuados.

El suelo SF2, menos afectado por dichos vertidos, pero que también los recibe en menor medida, presenta valores de pH que varían entre 8,1 y 4,9 (Tabla 53, Anexo I) aunque en la mayor parte del periodo de estudio su pH es de alrededor de 6.

Tampoco, y debido a los aportes, irregulares y de distinta intensidad, existe correlación entre este parámetro y la actividad biológica que, para esta muestra y salvo

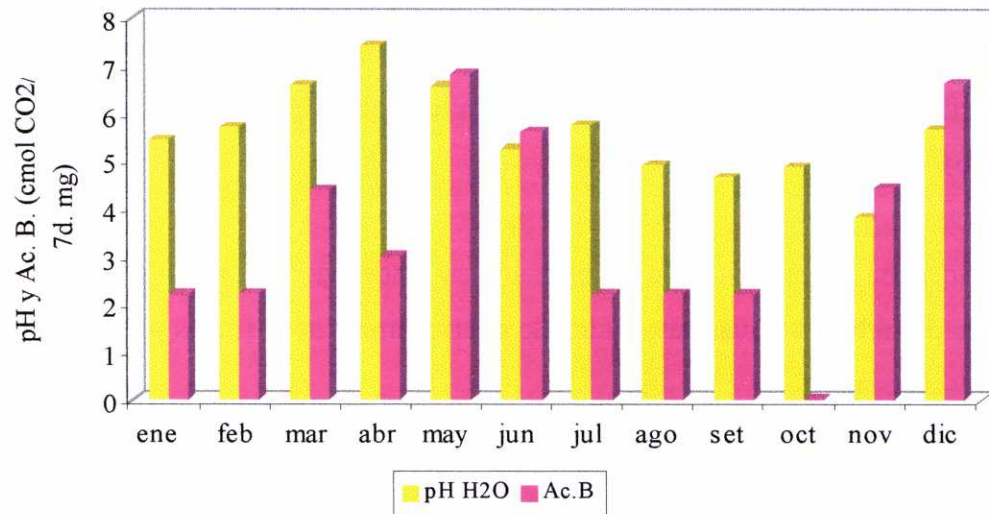


alguna influencia puntual (Figura 110) como ocurre en octubre, presenta máximos en primavera y mínimos en verano, estando muy atenuada en los meses de invierno y siendo prácticamente nula al final del verano.



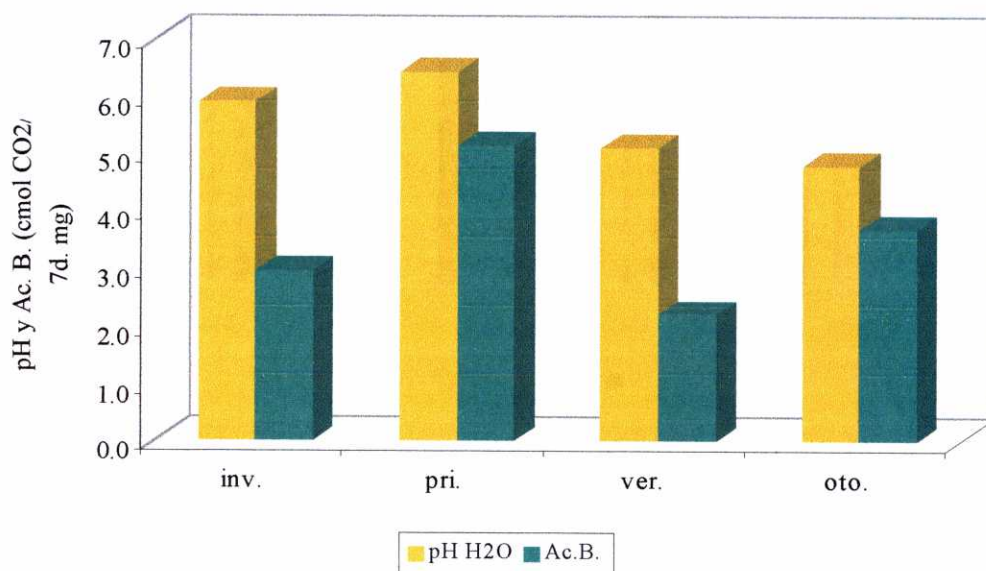
**Figura 110.** Variación del pH y de la Actividad biológica (cmol CO<sub>2</sub>/ 7d. mg) a lo largo del período de estudio. Muestra SF2, suelo de la marisma del río Xubia.

La muestra SF4, aunque también afectada por residuos de edificación, está situada en las proximidades de un antiguo lavadero de mineral por lo cual las aguas ácidas que circulan a través de los residuos del lavadero neutralizan parte de la alcalinidad de los materiales calizos de los escombros vertidos. Por ello el suelo posee, a lo largo del periodo experimental, valores de pH que varían entre 4,5 y 6,4.



**Figura 111.** Variación a lo largo del periodo de estudio del pH y de la Actividad biológica (cmol CO<sub>2</sub>/ 7d. mg). Muestra SF4, suelo de la marisma del río Xubia.

La actividad biológica cambia, a lo largo del periodo de estudio y estacionalmente, tal y como se indica en las figuras 111 y 112, respectivamente; siendo máxima en primavera y mínima en verano. Estos cambios no concuerdan con los de la acidez a causa de aportes de materiales calizos realizados indiscriminada y ocasionalmente.



**Figura 112.** Variación estacional del pH y de la Actividad biológica (cmol CO<sub>2</sub>/ 7d. mg). Muestra SF4, suelo de la marisma del río Xubia.

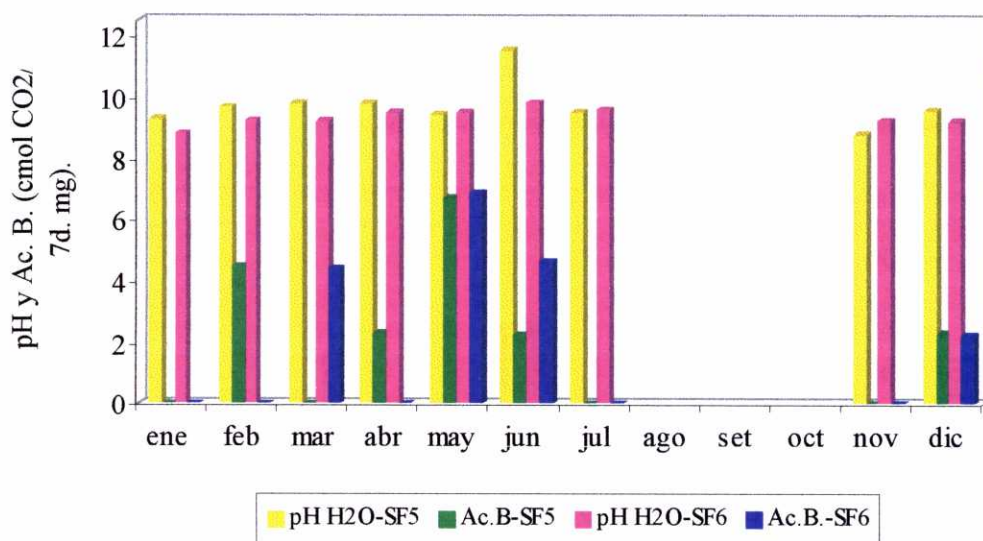
Los suelos SF5 y SF6, antrosolos úrbicos desarrollados sobre restos de escorias y vertidos industriales metálicos a los que se les añadió ocasionalmente cal, que han sido cementados con coluvios de cuarzo y esquistos, presentan unos valores de pH que llegan a alcanzar 11,5 (SF5 en junio); siendo superiores a 9 en ambos suelos en la mayor parte del período de estudio, lo cual permite denominarlos como alcalinos (Porta et al, 1986).

Ello pone de manifiesto que los manejos inadecuados contribuyen a degradar estas áreas periurbanas estuarinas; pudiendo ocurrir impactos adversos para el agua, los animales y el hombre.

El no realizar labores de capaceo, recubriendo los materiales de relleno con capas de material edáfico provocará, y ya lo está haciendo, graves problemas para la zona.

Hubiera sido necesario analizar los materiales utilizados para el relleno y evaluar su aptitud para suministrar nutrientes y su toxicidad potencial, para proponer medidas que evitasen el deterioro medioambiental.

La variación de la actividad biológica, que en algunos períodos del año es nula (Figura 113), muestra incrementos ligeros en ciertos meses, a consecuencia de ocasionales vertidos orgánicos realizados junto a los aportes industriales, sin reflejar en ningún caso la actividad biológica normal en suelos con manejos y usos adecuados. Ello es consecuencia de la elevada alcalinidad que reduce drásticamente, si no llega a anular, la vida microbiana en el suelo.



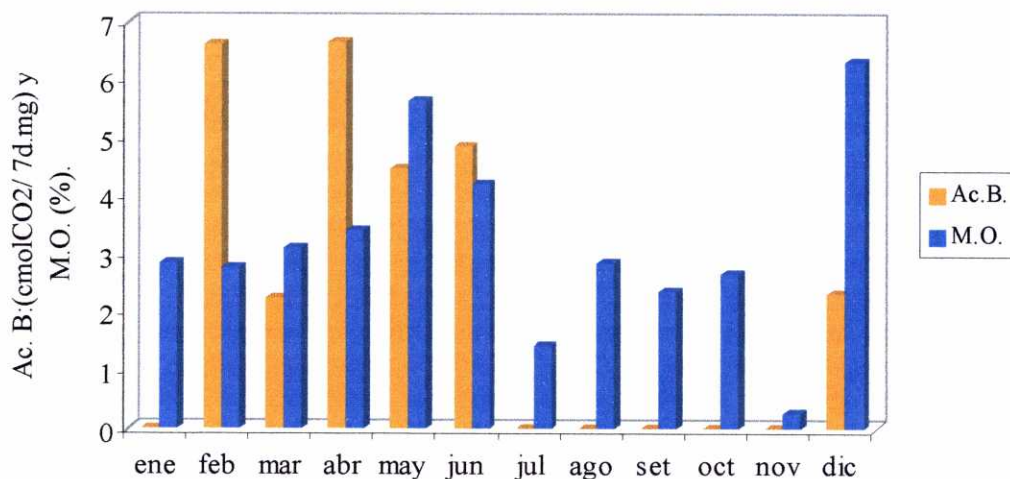
**Figura 113.** Variación mensual del pH y de la actividad biológica (cmol CO<sub>2</sub>/ 7d. mg) de las muestras SF5 y SF6. Suelos de la marisma del río Xubia.

El suelo SF7, el menos afectado por las influencias antrópicas, muestra unos valores de pH que pudieran considerarse dentro del rango normal en suelos desarrollados sobre este tipo de materiales; siendo también lógicas las oscilaciones de este parámetro.

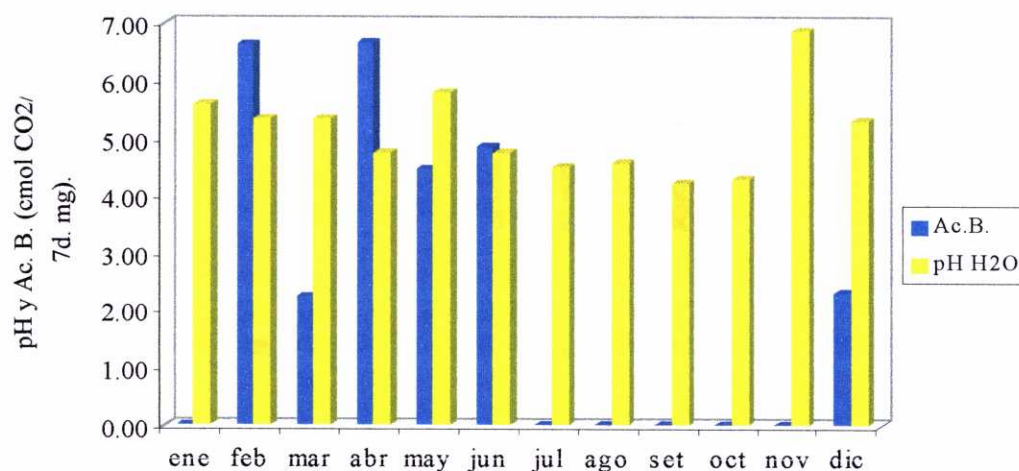
Éstas están relacionadas con el contenido de materia orgánica, muy bajo en noviembre a causa de procesos de erosión hídrica causados por las fuertes lluvias, lo cual hace que prácticamente se intemperice el horizonte mineral. El pH baja a medida que aumenta el contenido de materia orgánica.



En este suelo tampoco es siempre paralelo el aumento de materia orgánica al de la actividad biológica (Figura 114).



**Figura 114.** Variación de la Materia orgánica y la Actividad biológica (cmol CO<sub>2</sub>/ 7d. mg) a lo largo del período de estudio. Muestra SF7, suelo de la marisma del río Xubia.



**Figura 115.** Variación del pH y de la actividad biológica (cmol CO<sub>2</sub>/ 7d. mg) a lo largo del periodo de estudio del suelo de la muestra SF7 de la marisma del río Xubia.

La erosión hídrica, que provoca escorrentías superficiales, y la textura arenosa, que favorece el lavado de bases, hacen que en períodos de lluvias intensas descienda el pH (Figura 115).

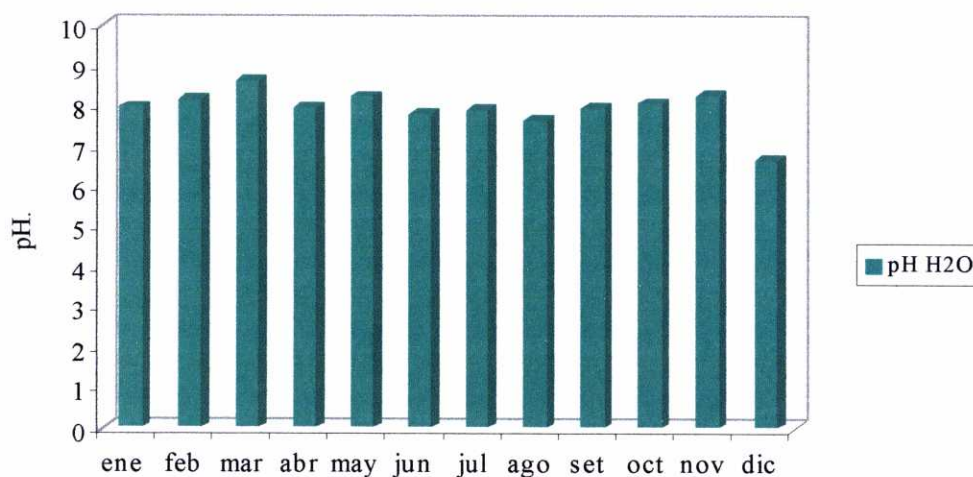
El análisis estadístico realizado muestra (III.5.1, Anexo III) la ausencia de correlación entre el pH y la actividad biológica, así como la irregular variación temporal y espacial de ambos parámetros.

### Suelos de la marisma del río Ferrerías.

Los suelos de la marisma del río Ferrerías muestran unos valores de pH más acordes con el material de partida, la influencia de las aguas marinas o salobres que los inundan periódica u ocasionalmente y los aportes de materiales finos procedentes del río que, junto con las aguas de lavado de las zonas agrícolas próximas, dan lugar a elevados contenidos de Ca asimilable que contribuye a que estos suelos tengan valores de pH próximos a la neutralidad (Tablas 109, 130, y 137, Anexo I).

La evolución de la actividad biológica refleja los aportes que las aguas de escorrentía y las del río, a veces portadoras de residuos de granja, realizan a estos suelos. Muestran también la influencia de los residuos vegetales que tienen sus procesos de mineralización ralentizados a consecuencia de los frecuentes periodos de inundación.

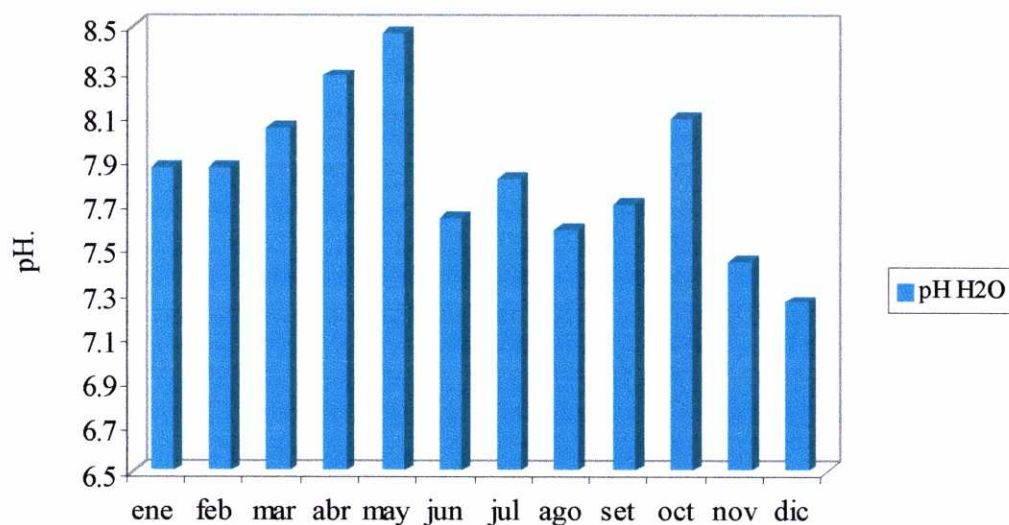
El suelo SV1, tiene un pH, a lo largo del período de estudio (Figura 116), ligeramente alcalino, con muy pequeñas oscilaciones, salvo en Diciembre, época de abundantes lluvias, en la que el arrastre y lavado de sales en él ha provocado una ligera acidificación.



**Figura 116.** Variación del pH a lo largo del período de estudio. Muestra SV1, suelo de la marisma del río Ferrerías.

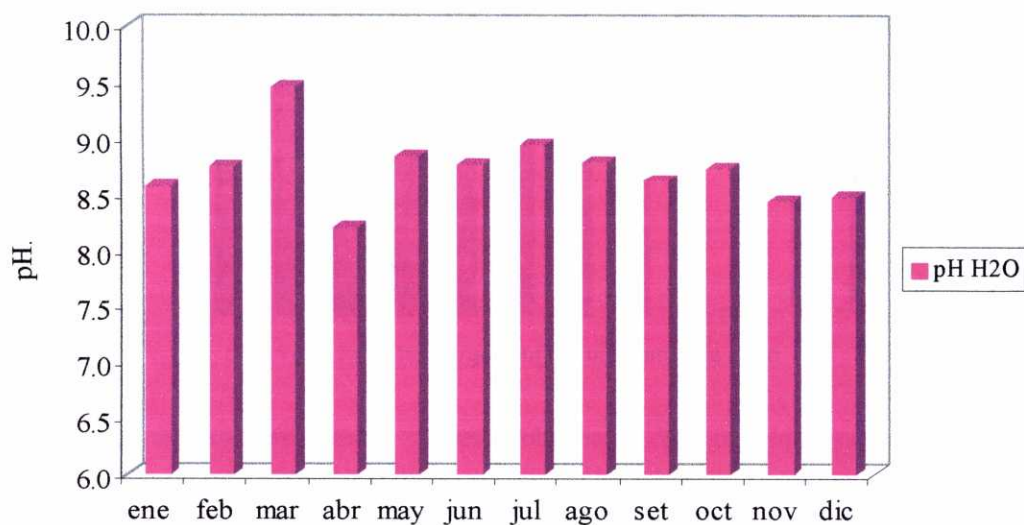
El suelo SV3 tiene un pH próximo a la neutralidad a lo largo de casi todo el período de estudio (Figura 117).

La alcalinización observada en los meses de Marzo y Abril se debe a los aportes de las aguas de escorrentía cargadas de cal, procedentes de terrenos agrícolas próximos que han sido encalados.



**Figura 117.** Variación del pH a lo largo del periodo de estudio. Muestra SV3, suelo de la marisma del río Ferrerías.

El ascenso de pH que se aprecia en el mes de Octubre se debe al aporte de cenizas, también por escorrentía, procedentes de un incendio forestal en el bosque contiguo y que han sido arrastradas con las primeras lluvias de Otoño.



**Figura 118.** Variación del pH a lo largo del periodo de estudio. Muestra SV5, suelo de la marisma del río Ferrerías.

La muestra SV5 presenta pH alcalino prácticamente constante a lo largo de todo el período de estudio (Figura 118). Ello es debido a que éste es un suelo afectado por las oscilaciones mareales, inundándose con la periodicidad de la marea, y que además posee gran cantidad de restos de conchas de moluscos.

La actividad biológica es escasa, paralizada por los períodos de inundación ya citados y por la salinidad.

Los análisis estadísticos realizados (Anexo III) muestran diferencias altamente significativas para los valores de pH entre los suelos de ambas marismas tal y como indican los tests de rangos múltiples de medias.

Sin embargo no se aprecian diferencias significativas en las variaciones temporales de pH en las muestras de cada una de las marismas.

El análisis de varianza, realizado para determinar los cambios espaciales de pH en los suelos de cada una de las marismas, muestra diferencias altamente significativas en la marisma del río Xubia. En ella los suelos más afectados por los vertidos tienen un pH significativamente diferente de los restantes y lo mismo ocurre con el que menos aportes recibe (SF7).

El análisis de varianza realizado para determinar la existencia, o no, de diferencias significativas en la distribución espacial del pH, en la marisma del río Ferrerías, indica (III.8.3., Anexo III) diferencias altamente significativas entre los valores de pH de SV5 y los de los otros dos suelos, mientras que los pHs de SV1 y SV3 no son significativamente diferentes. Así pues se confirma la influencia del agua marina, mucho más intensa en SV5, que afecta particularmente al valor del pH del mismo.

### III.4.2. Materia orgánica, Nitrógeno y Fósforo.

De acuerdo con la evolución de la materia orgánica, en los suelos coexisten diferentes tipos que sintéticamente son: biomasa, materia orgánica fresca, productos intermedios de la descomposición y materia orgánica humificada.

Estos cuatro tipos pueden agruparse en dos que son el correspondiente a la materia orgánica lábil, de vida media muy corta, que engloba a la biomasa y productos intermedios ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , etc.), y el humus que tiene una vida media larga. Éste estará contenido en el suelo en cantidades que dependen del balance resultante de la capacidad mineralizadora de la biomasa y de las incorporaciones de materia orgánica fresca (Monnier, 1989).

La capacidad mineralizadora depende de las condiciones climáticas y de diversas características fisicoquímicas y biológicas del suelo como son pH, textura, estructura, presencia de carbonatos y contenido de nutrientes, así como de los manejos del suelo y de la influencia antrópica (Ortiz et al., 1995).

La materia orgánica humificada aporta  $\text{H}_3\text{O}^+$  porque contiene ácidos carboxílicos y fenólicos y porque también la mineralización del  $\text{NH}_4^+$  produce  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Éste carácter acidificante favorece la solubilidad y asimilabilidad de diversos elementos nutritivos.

Los suelos arenosos, como los estudiados en este trabajo, deben poseer un nivel adecuado de materia orgánica, ya que está sustituirá los coloides minerales casi inexistentes, y logrará así capacidad de retención de agua y de intercambio catiónico, además de cohesionar partículas de tamaño intermedio, sino la producción vegetal será muy escasa.

Debe tenerse en cuenta que la materia orgánica humificada recubierta de cationes se mineraliza muy lentamente. Por ello los suelos calcáreos deben poseer niveles relativamente altos para compensar el lento ritmo de mineralización.



En suelos básicos se ralentiza la mineralización y se acumula materia orgánica, aunque en estos casos la deficiente actividad de la biomasa no siempre está directamente influida por el pH sino por otros factores ligados a éste, como desestructuración y asfixia del suelo causada por la sodicidad, presencia de carbonatos, etc.

Un diagnóstico del mal funcionamiento de la biomasa y de la inadecuada calidad de la materia orgánica, que puede ser sugerido por relaciones C/N altas, confirma los indicios mostrados por el pH, excesos de Na, textura arenosa, inundaciones temporales y otros factores.

Relaciones C/N bajas indican agotamiento del suelo por procesos erosivos, o acumulaciones de  $\text{NH}_4^+$  por ralentización o cese del proceso microbiano o por abonados exagerados y frecuentes, aunque no es éste último el caso de los suelos estudiados.

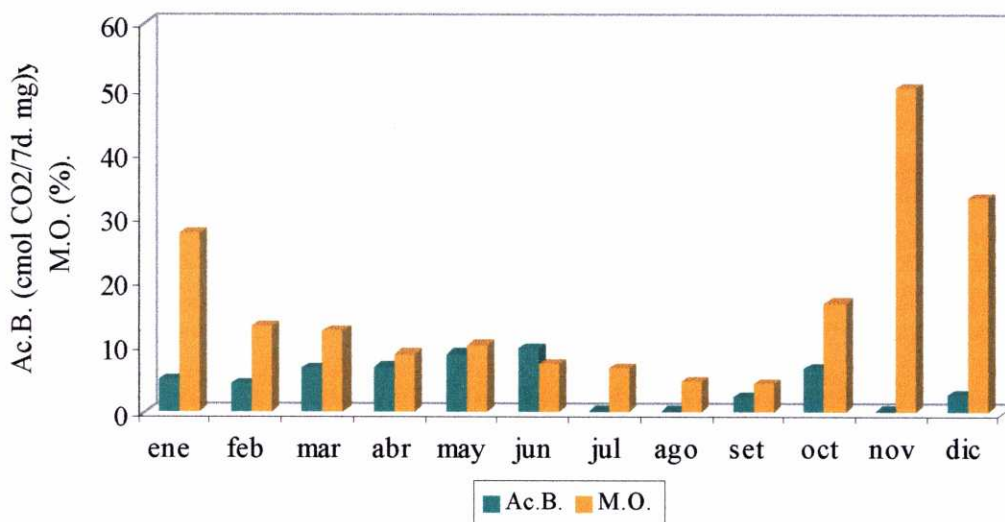
### **Suelos de la marisma del río Xubia.**

Los suelos seleccionados de esta marisma presentan contenidos muy diversos de materia orgánica.

El suelo SF2, el más afectado por vertidos de basura procedente de actividades domésticas, posee contenidos elevados de materia orgánica en alguna de las épocas de muestreo, atribuibles en parte a la gran cantidad de material vegetal parcialmente descompuesto que se deposita en la zona, como restos de *juncus* sp. (Figura 119).

Estos incrementos de concentración orgánica no se corresponden, sin embargo, con valores altos de la actividad biológica, debido a que las condiciones existentes en el medio, como inundaciones frecuentes que no favorecen la vida y la diversidad microbiana y llevan al suelo a una acumulación de materia orgánica sin que se activen intensamente los procesos de mineralización.





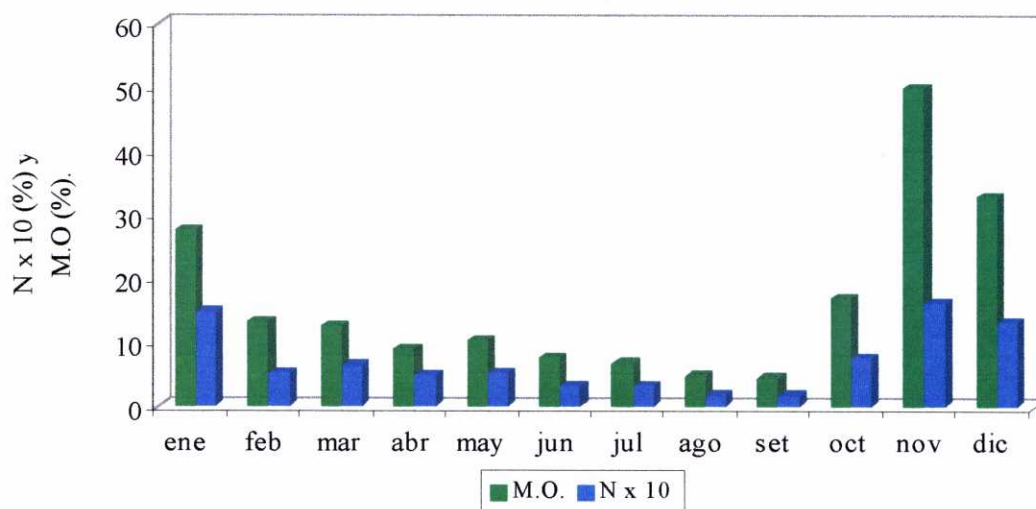
**Figura 119.** Variación de la materia orgánica (%) y la actividad biológica (cmol CO<sub>2</sub>/ 7d. mg) a lo largo del período de estudio. Muestra SF2, suelo de la marisma del río Xubia.

Ello se ve confirmado por la cinética de oxidación de la materia orgánica que muestra claramente la tendencia a un proceso extraordinariamente lento (Figuras 25 a 36, Anexo II).

Esto está favorecido por muy bajos contenidos de N, mayoritariamente en forma orgánica (Tabla 54, Anexo I) lo cual da a este suelo unas relaciones C/N muy elevadas en diversas épocas del año, indicativas del mal funcionamiento de la biomasa; sobre todo en suelos de textura arenosa como es éste. Ello también dificulta la transformación de la misma, junto con la influencia de los períodos de inundación.

Además, las bruscas oscilaciones en los contenidos de materia orgánica a lo largo del período de muestreo (50,17 en Noviembre 94 y 4,32 en Setiembre 95) indican que esta disminución sería imposible por procesos naturales en tan corto espacio de tiempo. En las condiciones del medio eso no se debe a tasas altas de mineralización, lo cual se vería reflejado en una alta actividad biológica, que no tiene lugar. Por otra parte la cinética de oxidación de la materia orgánica (Figuras 35 y 33, Anexo II) confirma que no es ésta la causa (Figura 120), pues la evolución es muy lenta. Ello confirma una vez más que los responsables de estas bruscas variaciones son los aportes externos y los arrastres por las aguas.

Aunque el descenso del pH en el mes de Setiembre es notorio, época en la que el contenido de materia orgánica es menor, tampoco esto indica una elevada tasa de mineralización. Además, aún a pHs menores se presentan cantidades de materia orgánica superiores al 30%.



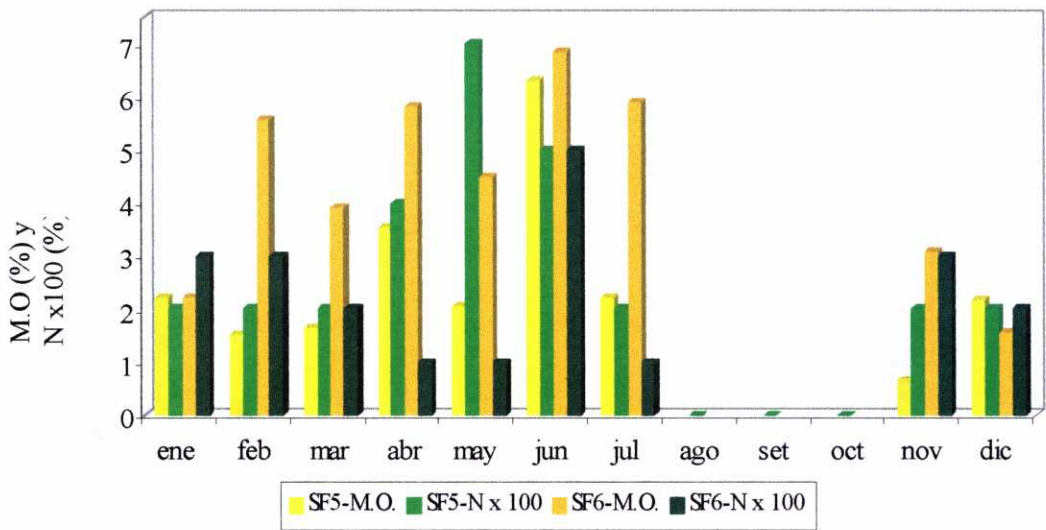
**Figura 120.** Variación del contenido del nitrógeno total x 10 (%) y de la materia orgánica (%) de la muestra de suelo SF2 de la marisma del río Xubia, a lo largo del periodo de estudio.

Por todo ello las bruscas oscilaciones en el contenido de materia orgánica, la baja actividad biológica, la escasa presencia de nitrógeno y las, ocasionalmente altas, relaciones C/N son atribuibles a aportes indiscriminados de materiales residuales que elevan el contenido orgánico, principalmente en materia orgánica fresca.

La influencia de la actividad antrópica en los suelos de esta marisma se aprecia muy claramente en los contenidos de materia orgánica y nitrógeno de los suelos SF5 y SF6, sobre todo en éste último. (Figura 121).

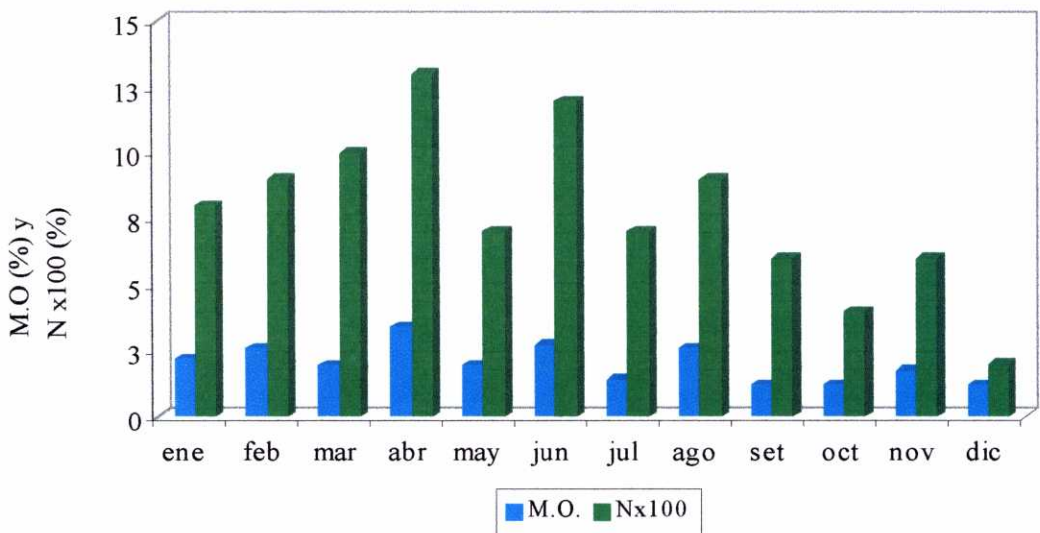
Los residuos de las actividades industriales, utilizados para el relleno de esta zona de la marisma, junto con aportes ocasionales de materia orgánica con el objetivo de favorecer el desarrollo vegetal, han configurado unos suelos con escasos contenidos orgánicos que oscilan en función de los aportes recibidos y con concentraciones bajísimas de nitrógeno. Ello da lugar a relaciones C/N indicadoras de la práctica paralización de los procesos de humificación y mineralización a lo cual contribuye, en gran medida, no sólo la composición de los vertidos sino también el

extraordinariamente alto pH, consecuencia de los aportes de cal y de cenizas procedentes de la actividad industrial.



**Figura 121.** Variación de la materia orgánica (%) y nitrógeno total  $\times 10^2$  (%), a lo largo del período de estudio, de las muestras de suelos SF5 y SF6 de la marisma del río Xubia.

La muestra SF1 Posee escaso contenido de materia orgánica y bajísimo de nitrógeno (Tabla 40, Anexo I). Las oscilaciones, a lo largo del año de muestreo, se deben a los aportes que recibe en los que se entremezclan residuos de materiales de construcción y basuras domésticas, por lo cual la proporción entre unos y otros marcan la variación en el contenido. (Figura 122).

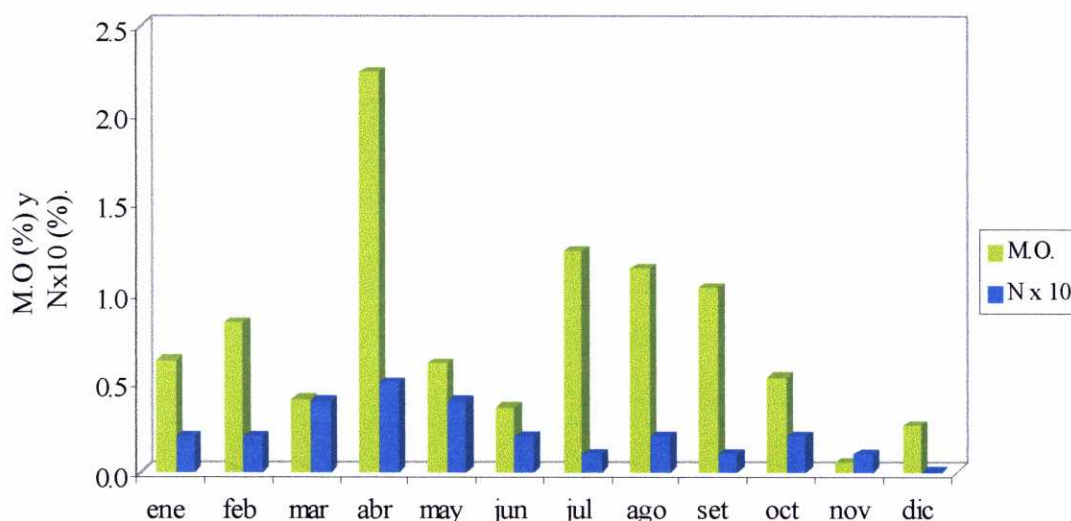


**Figura 122.** Variación de la materia orgánica (%) y nitrógeno total  $\times 10^2$  (%), lo largo del período de estudio. Muestra SF1, marisma del río Xubia.



Al igual que en las muestras anteriores, no existe relación entre la actividad biológica y el contenido orgánico, debido al elevado pH y a lo esporádico de los vertidos que interfieren en los procesos normales del suelo.

El suelo SF4, el más afectado por vertidos y depósitos inorgánicos, como escombros de derribo y restos de un lavadero de mineral presenta contenidos de nitrógeno y materia orgánica acordes con el uso de su entorno más próximo. Por tanto los niveles son bajísimos y no se ven prácticamente incrementados a lo largo del año, aún a pesar del desarrollo de una escasa vegetación. En este caso tampoco el pH, en ocasiones fuertemente ácido, favorece los procesos de formación de humus estable (Figura 123), ni la mineralización de la materia orgánica, muy escasa, existente.

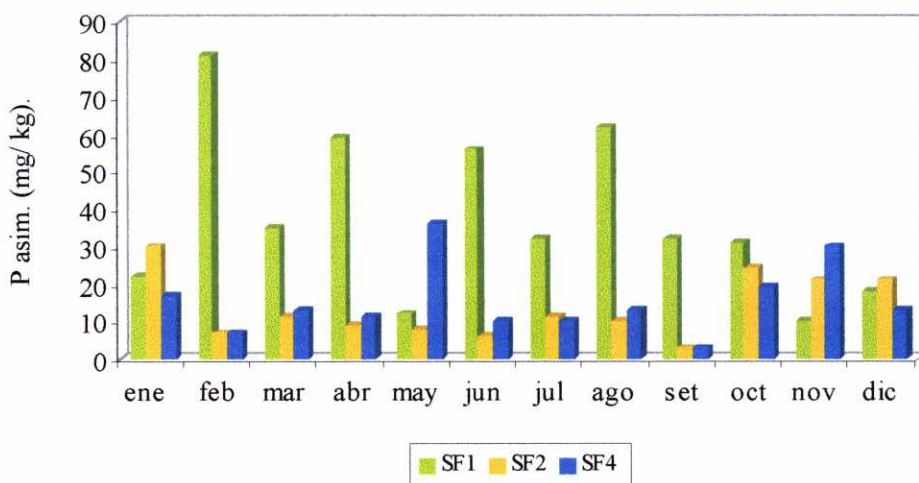


**Figura 123.** Variación del contenido de materia orgánica (%) y nitrógeno total x 10 (%) a lo largo del período de estudio. Muestra SF4, marisma del río Xubia.

Por último el suelo SF7 que, como ya se ha indicado, es el menos afectado por influencia humana, presenta unos contenidos de materia orgánica y nitrógeno más acordes con la vegetación y la erosión hídrica que soporta. Las relaciones C/N tampoco son excesivamente adecuadas para favorecer la evolución de la materia orgánica.

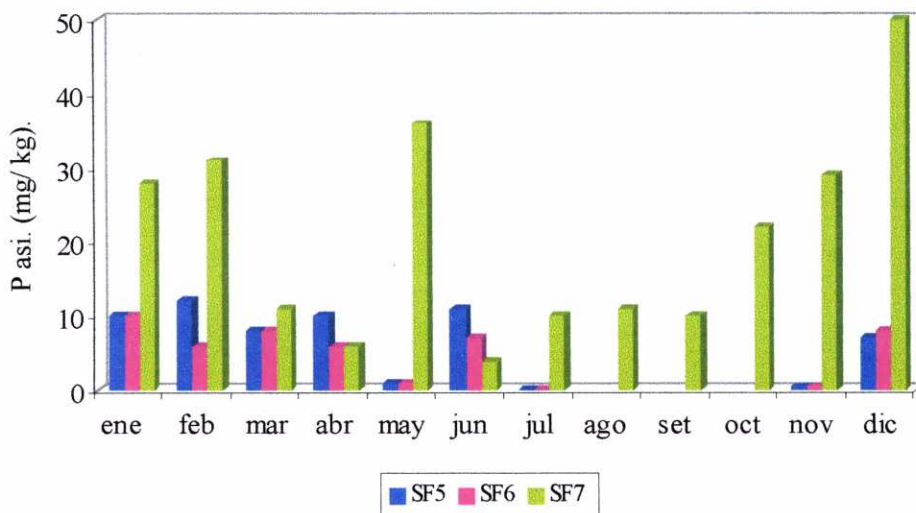
Los contenidos de P asimilable son muy bajos porque, a los pHs de estos suelos, ocurre una alta fijación de fósforo que precipita como fosfato cálcico y de hierro.

La muestra que tiene mayor contenido de P disponible es la SF7, la menos afectada por los vertidos que confluyen en la marisma (Figura 125). Estos niveles de P causan también desequilibrios nutritivos, lo cual provoca que la actividad microbiana, que necesita relaciones óptimas C:N:P este inhibida.



**Figura 124.** Comparación del contenido de P asimilable ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), a lo largo del período de estudio, en las muestras de suelos SF1, SF2 y SF4 de la marisma del río Xubia.

Los niveles de P asimilable son bajos en la mayor parte de las muestras a causa de su inmovilización formando precipitados con Ca. (Figuras 124 y 125).



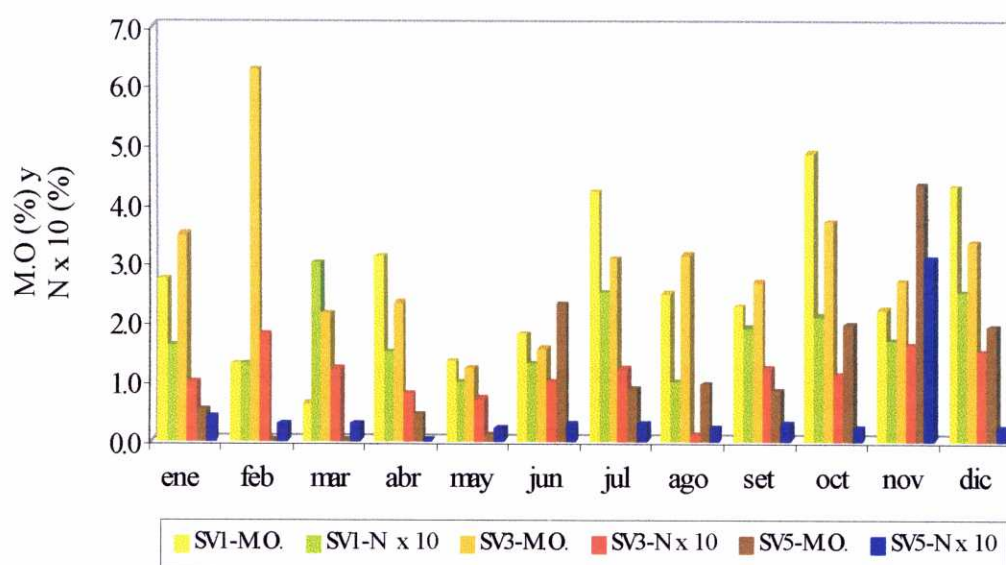
**Figura 125.** Comparación del contenido estacional de P asimilable ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), a lo largo del periodo de estudio, en las muestras de suelos SF5, SF6 y SF7 de la marisma del río Xubia.

## Suelos de la marisma del río Ferrerías.

La escasa influencia humana en los suelos de la marisma del río Ferrerías junto con los procesos erosivos y de drenaje que tienen lugar en ellos y el efecto de las aguas salobres, quedan reflejadas en los contenidos de materia orgánica y nitrógeno de sus suelos.

Así, SV1 posee contenidos muy bajos de nitrógeno que ocasionalmente, en parte, está en forma inorgánica debido a escorrentías de material fertilizante del entorno agrícola más próximo (purines y abonos nitrogenados).

Los contenidos de materia orgánica varían en función de los aportes que llegan a través de la pendiente junto, a la mayor o menor cantidad de restos vegetales en distintos grados de descomposición que también, ocasionalmente, son arrastrados por arroyadas. Ello da lugar a unas importantes variaciones en las relaciones C/N que no contribuyen en diversas épocas del año, a la estabilización del horizonte orgánico ya que la mayor parte es materia orgánica fresca. (Figura 126).



**Figura 126.** Variación del contenido de materia orgánica (%) y nitrógeno total x 10 (%) de los suelos de la marisma del río Ferrerías.



El suelo SV3, de características similares al anterior, contiene cantidades muy bajas de nitrógeno y contenidos de materia orgánica que oscilan, debido a que su posición fisiográfica y la influencia del río, con cambios en su caudal dependientes de las lluvias caídas, hacen que haya pérdidas y depósitos de materia orgánica irregulares a lo largo del año. Además, estas inundaciones no favorecen la humificación y mineralización, tal y como se aprecia en las gráficas de cinética de oxidación (Figuras 148 a 159, Anexo II).

Esta influencia hace que se produzca el lavado y pérdida del nitrógeno mineral, que es prácticamente nulo durante todo el período de estudio (Tabla 131, Anexo I).

El suelo SV5 es el más afectado por las aguas marinas y, dadas sus características, puede clasificarse como un fluvisol tiónico (ISSS, 1998).

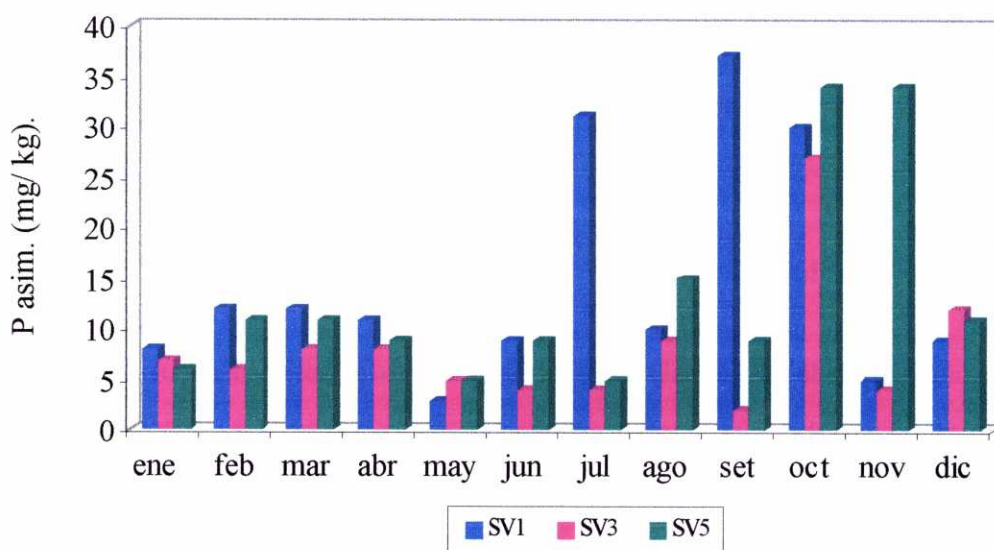
Este suelo, anegado frecuentemente, queda, por aportes de material arenoso y arrastre del horizonte superficial, en ocasiones desprovisto de materia orgánica. Sin embargo en aquellas épocas en que esta influencia es menor llega a tener un horizonte orgánico bastante bien desarrollado.

El contenido medio de materia orgánica a lo largo del período de estudio es 1,18 % que está dentro de los valores normales en suelos análogos de esta zona (Andrade y Guitián, 1976).

El efecto de la acción de las mareas queda claramente reflejado en los contenidos, bajísimos, de nitrógeno; siendo nulos los de nitrógeno inorgánico.

También la concentración de fósforo disponible es muy baja a consecuencia de la elevada fijación, al pH básico de estos suelos, ya que precipita como fosfato cálcico y se fija (Figura 127).

La cinética de oxidación de la materia orgánica confirma la lenta evolución de la misma (Figuras 160 a 171, Anexo II).



**Figura 127.** Variación del fósforo asimilable ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), a lo largo del periodo de estudio, de los suelos SV1, SV3 y SV5 de la marisma del río Ferrerías.

Los análisis estadísticos muestran únicamente la existencia de estrecha correlación positiva entre el contenido de materia orgánica y nitrógeno para todas las muestras ( $r=0,95$ ), que también se presenta cuando se analizan separadamente ambas marismas ( $r=0,95$  en la del río Xubia y  $r=0,84$  en la del río Ferrerías) lo cual es indicativo de que la casi totalidad del nitrógeno se encuentra en forma orgánica.

Los análisis de varianza y los tests de rangos múltiples de medias indican diferencias altamente significativas en los contenidos de materia orgánica y fósforo asimilable entre los suelos de cada una de las dos marismas.

Los estudios de variabilidad espacial muestran que, en lo referido a estos parámetros, la muestra SF2 de la marisma del río Xubia, que es el suelo más afectado por vertidos orgánicos, presenta unos contenidos de materia orgánica significativamente diferentes de todas las demás que no son significativamente distintas entre sí. Ello confirma la influencia antrópica que le afecta, lo cual también se pone de manifiesto en sus, significativamente distintos de todos los demás suelos, contenidos de N y de P asimilable. Los estudios de diversos autores confirman esta influencia en zonas de marisma (Newman et al., 1997).

La variación espacial en los suelos de la marisma del río Ferrerías indica que el suelo SV5 tiene contenidos significativamente diferentes de N y materia orgánica de los restantes, lo cual se debe a la mayor influencia marina sobre este suelo.

### **III. 4.3. Capacidad de Intercambio Catiónico.**

La capacidad de intercambio catiónico, expresada como número de moles de carga positiva adsorbidos que pueden ser intercambiados bajo unas condiciones dadas (Sposito, 1989), es muy variable entre diferentes suelos, dependiendo del contenido y tipo de los minerales de la arcilla y de los componentes orgánicos, así como de los manejos.

La capacidad de intercambio catiónico es un índice, entre otros, de la fertilidad del suelo y valores entre 8 y 10 cmoles<sub>(+)</sub>. kg<sup>-1</sup> suelen considerarse los mínimos aceptables.

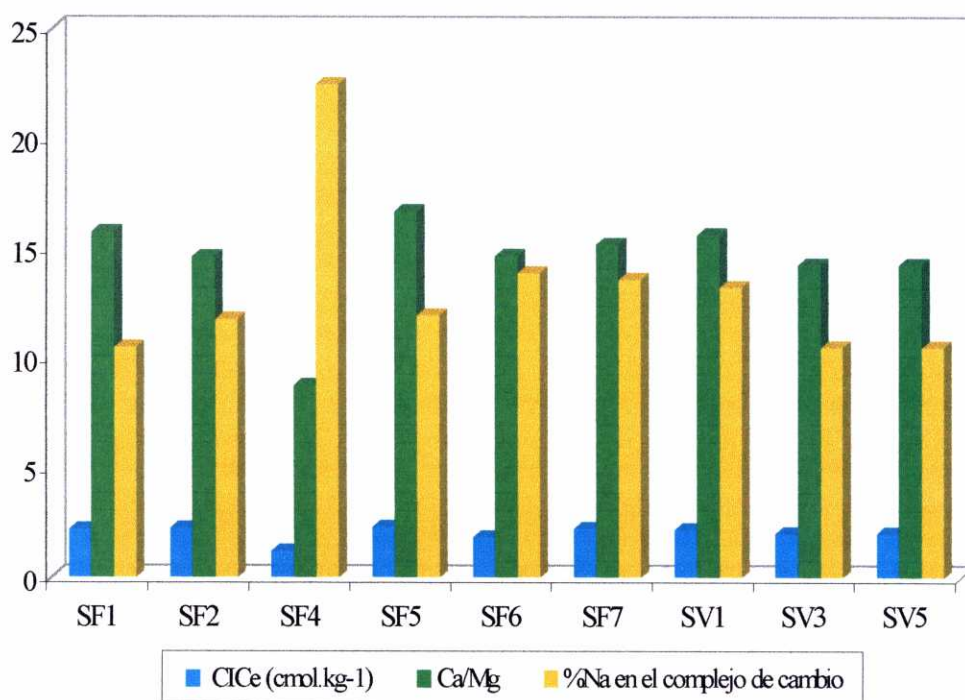
Se considera que el complejo de cambio está saturado cuando el conjunto de iones Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> representa mas del 80% de la carga catiónica que puede retener el complejo de cambio; sin embargo puede ocurrir, como en el caso de los suelos objeto de estudio, que se presente un elevado grado de saturación y una baja, o muy baja, capacidad de intercambio catiónico y, lo que es aún más perjudicial para los suelos y para el desarrollo de la vegetación, que existan desequilibrios en la proporción de cationes de cambio.

Dado que la mayor parte de los suelos estudiados son de textura arenosa, con bajos contenidos de arcilla, la capacidad de intercambio catiónico, se debe fundamentalmente a la materia orgánica. En ésta depende sobre todo de su grado de oxidación, ya que al aumentar éste, aumenta el número de grupos carboxílicos y fenólicos responsables de la retención catiónica.

Como ya se ha indicado, la humificación, oxidación y consecuente, mineralización de la materia orgánica, sobre todo en los suelos de la marisma del río Xubia, es muy deficiente. Está desfavorecida por el pH, muy alto, de la mayoría de los suelos a lo largo de todo el período de estudio.

Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico se han utilizado dos métodos, como se ha indicado en el capítulo anterior.

Se ha efectuado una extracción con acetato amónico a pH 7 para saturar el complejo coloidal, determinando así las bases de cambio y la capacidad total de intercambio catiónico. El Aluminio de cambio se extrajo mediante sustitución por  $K^+$ , al tratar el suelo con KCl.



**Figura 128.** Capacidad de intercambio catiónico efectiva (cmol<sub>(+)</sub>.kg<sup>-1</sup>), relación Ca/ Mg y porcentaje de saturación de sodio en el complejo de cambio de los suelos en ambas marismas.

El otro procedimiento utilizado fue la extracción con  $\text{BaCl}_2$  (Cruaños, 1983 y 1984) porque el  $\text{Ba}^{+2}$  forma una película de  $\text{BaCO}_3$  sobre las partículas de  $\text{CaCO}_3$  o  $\text{MgCO}_3$  impidiendo su solubilización.

Además el  $\text{Cl}^-$  no muestra tendencia alguna a disolver la materia orgánica, como sucede a veces con el ión acetato, utilizado frecuentemente. Por este procedimiento se evalúa la capacidad de intercambio catiónico efectiva y el contenido de bases cambiables.

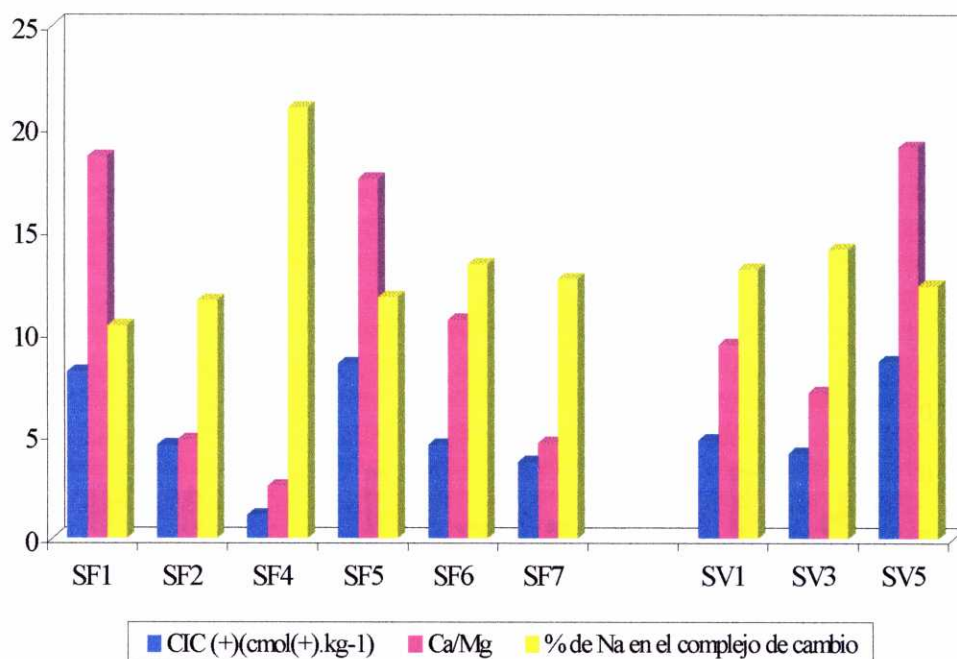
Los suelos de la marisma del río Xubia presentan una capacidad de intercambio catiónico efectiva muy baja, así como un alto grado de saturación de bases, estando también caracterizados por la ausencia de  $\text{H}^+$  intercambiable (Tablas 42, 56, 63, 84, 98, y 105, Anexo I) y bajos valores de  $\text{Al}^{+3}$ , salvo en las muestras SF5 y SF6 donde no se ha detectado prácticamente, y en la SF7 que es la menos afectada por la acción antrópica. En este suelo la saturación de Al es baja, no superando el valor de 13% a lo largo de todo el período de estudio.

Estos datos están en concordancia con el elevado pH de la mayoría de las muestras, tal y como indican numerosos autores (Alvarez Rogel et al., 1997, Andreu et al., 1996).

La capacidad total de intercambio catiónico es mayor que la capacidad de intercambio catiónico efectiva como era de esperar (Figuras 128 y 129, y Tablas 42, 56, 63, 84, 98, 105, 112, 133 y 140, Anexo I) en todos los suelos, aunque para la mayoría de ellos (Figura 128) es de alrededor de  $4 \text{ cmol}_{(+)} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; alcanzándose únicamente el valor medio de  $8 \text{ cmol}_{(+)} \cdot \text{kg}^{-1}$  en los suelos SF1, SF5 y SV3 (Figura 128).

También el porcentaje de saturación de sodio es relativamente alto en todas las muestras, superando el valor de 15 en SF4 (Figuras 128 y 129), por lo cual, junto con el valor medio de pH superior a 9 y su bajo contenido en sales, puede considerarse como un suelo sódico (Richards, 1973). La relación de adsorción de sodio es muy baja, debido a la abundancia de Ca.



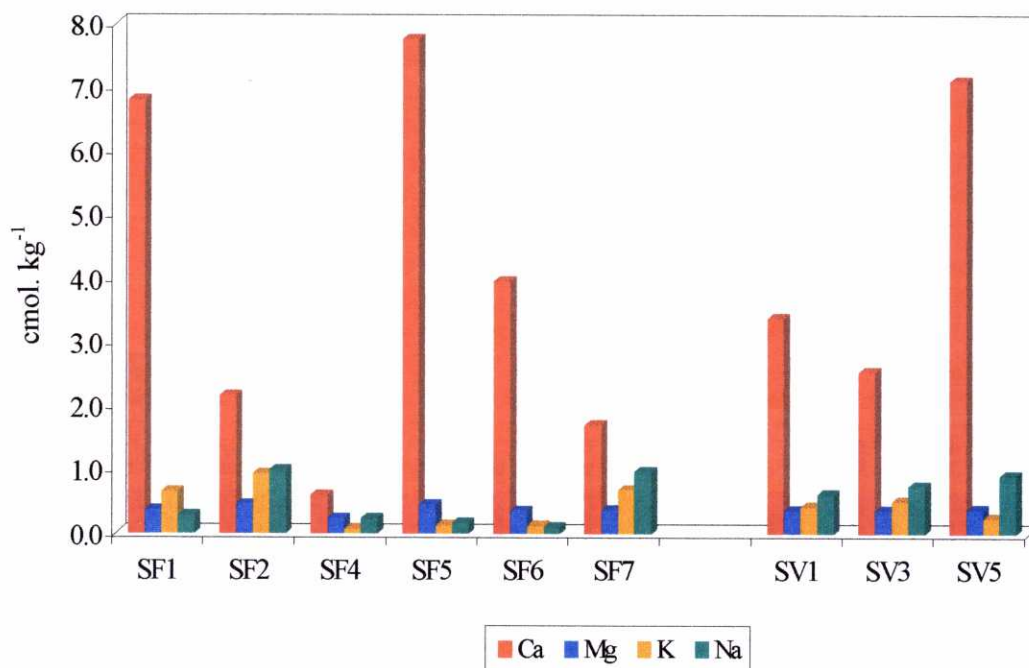


**Figura 129.** Capacidad de intercambio catiónico total ( $\text{cmol}_{(+)} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), relación Ca/ Mg y porcentaje de saturación de sodio en el complejo de cambio de los suelos en ambas marismas.

Todas las muestras de la marisma del río Xubia presentan una serie de factores limitantes para la productividad vegetal, relacionados con el complejo de cambio. Al analizar la capacidad de intercambio catiónico efectiva se aprecia (Tablas 42, 56, 63, 84, 98, 105, 112, 133 y 140, Anexo I) que todas las muestras presentan factor e, ya que en ningún caso se alcanzan valores de la CICE mayores de  $4 \text{ cmol}_{(+)} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Buol, 1975) y modificador k pues, aún superando muchas de ellas a lo largo del año (Tablas 42, 56, 105, 112 y 133, Anexo I) la cantidad de  $0,2 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  de K en el suelo, el balance de K en el complejo de cambio está descompensado, no se alcanza el 2% respecto a la suma de bases de cambio en ninguna de las muestras en todo el período de estudio.

A pesar de ser el Ca el catión mayoritario en el complejo de cambio, la relación Ca/Mg, no supera, en ningún caso, el valor de 50, indicativo de factor  $\text{mg}_2$ , sin embargo se presenta factor mg, ya que el contenido de Mg en el complejo de cambio no alcanza, el valor de  $0,4 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Figura 130).



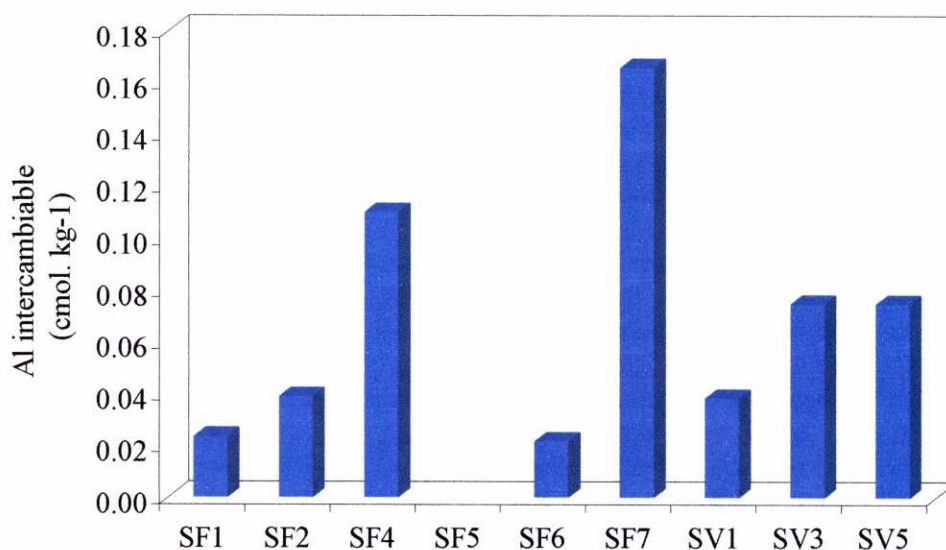


**Figura 130.** Contenido medio de bases de cambio (cmol. kg<sup>-1</sup>) en los suelos de ambas marisma.

El Ca es el catión de cambio más abundante en estos suelos, por tanto se ha constatado la inexistencia del factor ca en todas las muestras, salvo en SF4, donde sí existe este factor limitante. Este catión no llega al valor de 1,5 cmol.kg<sup>-1</sup> en ninguno de los muestreos efectuados.

Ello está en concordancia con los valores de pH y de capacidad de intercambio catiónico efectiva (Tablas 60 y 63, Anexo I), que son los menores de todas las muestras estudiadas, coincidiendo asimismo con los resultados de diversos investigadores (Andreu et al., 1996).

También es este suelo, junto con SF7, el que presenta los mayores valores de Al intercambiable, catión que está ausente en la mayor parte de las otras muestras en todo el período de estudio (Figura 131 ).



**Figura 131.** Valores medios anuales del aluminio intercambiable (cmol. kg<sup>-1</sup>) en los suelos de ambas marismas.

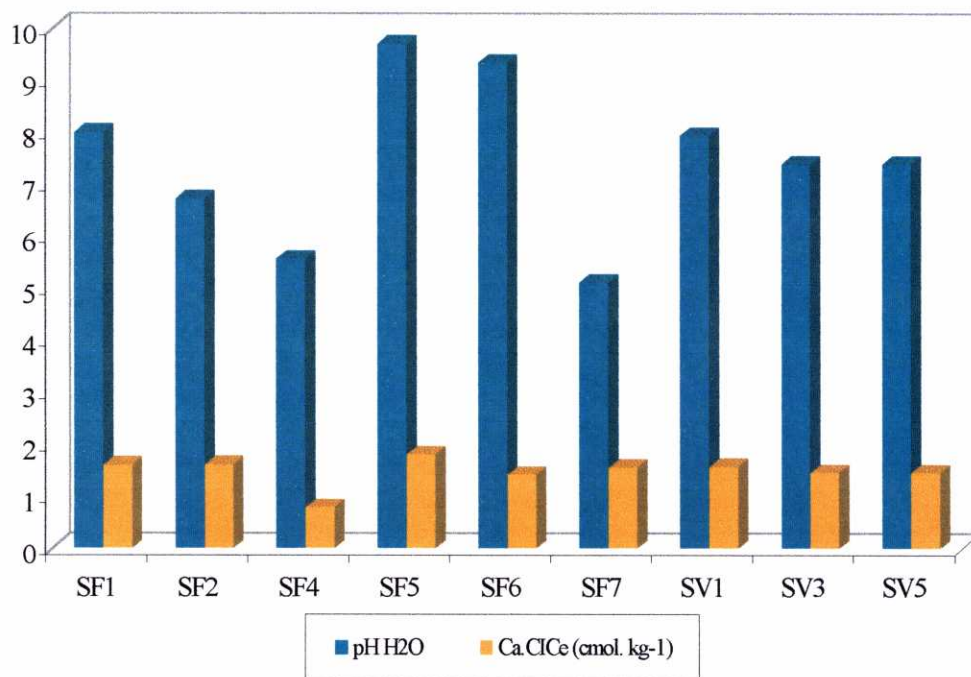
Todo ello es debido a la presencia de restos del antiguo lavadero de mineral que le confiere mayor acidez al suelo, lo cual ha contribuido a la pérdida de bases por lavado.

Los suelos de la marisma del río Ferrerías poseen también un elevado grado de saturación pero muy baja capacidad de intercambio catiónico efectiva, ello significa que, en ausencia prácticamente de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ , lo que predomina en el complejo de cambio son las bases, aunque en cantidades muy bajas.

Todos los suelos de esta marisma presentan factor e y factor mg, sin embargo ninguno factor k, debido a la influencia de las aguas salobres.

Es también el  $\text{Ca}^{+2}$  el catión de cambio mayoritario (Figura 132), lo cual está también relacionado con los altos valores de pH en estos suelos, su material de partida y la influencia marina, a través de la presencia de restos de conchas de moluscos, con altos contenidos de Ca.

Todos los suelos estudiados tienen tendencia hacia la salinización debido a su mayor o menor exposición al agua del mar y a los malos manejos, en el caso de las marismas del río Xubia o en forma de diversos aportes a los que han sido sometidos.



**Figura 132.** Valores medios anuales del pH<sub>H<sub>2</sub>O</sub> y de calcio intercambiable (cmol<sub>(+)</sub>. kg<sup>-1</sup>) en el complejo de cambio de suelos de ambas marismas.

El drenaje, muy restringido, en los suelos de la línea de costa, ha contribuido a incrementar los contenidos salinos aumentando su pH.

Los análisis estadísticos efectuados con los datos de todas las muestras de suelos ponen de manifiesto la existencia de una estrecha correlación positiva entre la capacidad de intercambio efectiva y la conductividad y salinidad, así como entre el contenido de Ca intercambiable y el de sulfatos solubles, y entre el primero y los de K y Mg intercambiables.

Tampoco existe correlación entre el Na de cambio y las restantes bases.

Si se analiza cada una de las marismas separadamente se aprecia, en el caso de la del río Xubia (Anexo III) estrecha correlación positiva entre la capacidad de intercambio catiónico efectiva, la salinidad y el contenido de Mn lo cual indica adsorción sobre los óxidos de este elemento.

También existe estrecha correlación positiva entre los contenidos de Ca y de K y Mg intercambiables, y de todos ellos con el Mn.

En los suelos de la marisma del río Ferrerías se constata la inexistencia de correlación entre la capacidad de intercambio catiónico y los parámetros con los que se relacionaba en la marisma del río Xubia, lo cual vuelve a confirmar que la actividad antrópica modifica sustancialmente la capacidad de intercambio catiónico de los suelos afectados por vertidos.

Tampoco existe correlación entre las diferentes bases de cambio, lo cual indica que su presencia en los suelos de esta marisma se debe a los procesos naturales de formación de los mismos, mientras que la relación entre los contenidos de Mg, Ca y K intercambiables en los suelos de la marisma del río Xubia permite deducir su incorporación conjunta a través, fundamentalmente, de vertidos de escombros y de las escorias de una industria metalúrgica.

El estudio de la variación temporal del complejo de cambio muestra (III.8., Anexo III) que en los suelos SF1, SF2 y SF4, de la marisma del río Xubia, situados en las proximidades de una zona afectada por depósitos procedentes de materiales de construcción, existe una estrecha correlación positiva entre la capacidad de intercambio catiónico y el contenido de Ca intercambiable que es el elemento más abundante en los depósitos allí efectuados.

Sin embargo, en las muestras SF5 y SF6 esta correlación no existe ya que los vertidos que las afectan aportan fundamentalmente otros metales.

Lo mismo ocurre, aunque por otros motivos, fundamentalmente menores impactos, en el suelo SF7.

Los análisis de varianza y los tests de rangos múltiples de medias muestran (III.8., Anexo III) diferencias altamente significativas (al nivel del 1%) entre la capacidad de intercambio catiónico efectiva de los suelos de la marisma del río Xubia y los de la del río Ferrerías.

Asimismo, también los contenidos intercambiables de Ca, K y Na son significativamente diferentes en los suelos de ambas marismas (nivel 1%), mientras que los de Mg no son estadísticamente diferentes.

El estudio de la variabilidad espacial muestra que de entre los suelos de la marisma del río Xubia el que tiene una capacidad de cambio claramente diferente de los demás es el SF4 (III.8.3., Anexo III). Éste es el que presenta mayor proporción de Na intercambiable y el más afectado por vertidos y aportes de origen inorgánico, fundamentalmente escombros y restos de un lavadero de mineral. Ello le confiere unas características de intercambio diferentes de los demás.

Esto se aprecia aún más claramente al estudiar los datos del análisis de varianza de los contenidos de Ca y Mg intercambiable (III.8, Anexo III). También con ellos vuelve a destacar SF4 como el suelo significativamente diferente de los restantes de la marisma.

Sin embargo, en el caso del Na intercambiable es el suelo SF7, el menos afectado por las aguas marinas, el que es netamente diferente de los demás, mientras que para el K intercambiable son SF4, y sobre todo SF5 y SF6, los más afectados por los vertidos industriales, los que tienen contenidos más significativamente distintos de los restantes.

En la marisma del río Ferrerías vuelve a ser el suelo SV5, el más afectado por las aguas del mar, el que presenta unos valores significativamente diferentes de los otros

dos en la capacidad total de intercambio catiónico y sobre todo en los contenidos de K, Mg y Ca intercambiable, siendo para los tres suelos significativamente distinto el contenido de Na intercambiable ya que es también distinta la influencia de las aguas del mar.

#### **III.4.4. Contenido y evolución de la concentración de Sulfatos.**

La cantidad de sulfatos solubles es muy similar en los suelos de ambas marismas (Tablas 39, 53, 60, 81, 95, 102, 109, 130 y 137, Anexo I). Los análisis estadísticos no indican diferencias significativas entre ellos (III.5.1., Anexo III). Lo mismo ocurre con los sulfatos adsorbidos netos.

Aunque se podría prever que debido a los aportes que recibe la marisma del río Xubia esta debería contener mayor cantidad de sulfatos, no ocurre así ya que los vertidos más destacables son de naturaleza orgánica y los residuos de una industria metalúrgica, los cuales no contribuyen a incrementar el contenido de este anión.

Las variaciones estacionales (Figuras 133 y 134) muestran las oscilaciones normales debidas a los procesos de encharcamiento y desecación que sufren la mayoría de estos suelos.

Los análisis estadísticos no muestran diferencias significativas entre los contenidos de ambas marismas ni tampoco los análisis de varianza, ni los test de rangos múltiples de medias muestran diferencias marcadas entre ellos (III.8., Anexo III).

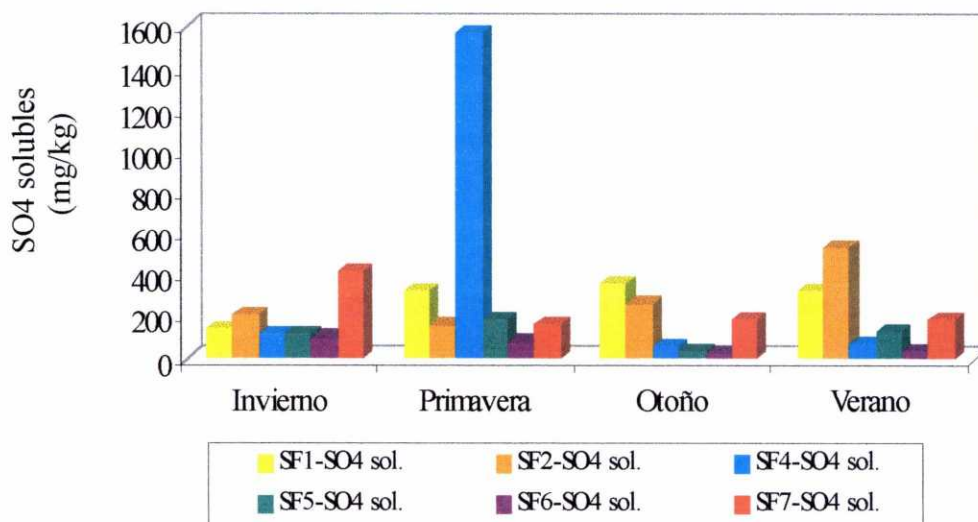
No se aprecian tampoco diferencias marcadas en la variación espacial y temporal en cada una de las marismas, ni entre ellas (III.8.3. y III.8.2., Anexo III).

Se ha apreciado, en la marisma del río Xubia una estrecha correlación positiva (III.5.1, Anexo III) entre los contenidos de sulfatos adsorbidos netos y los de Ca y Mg

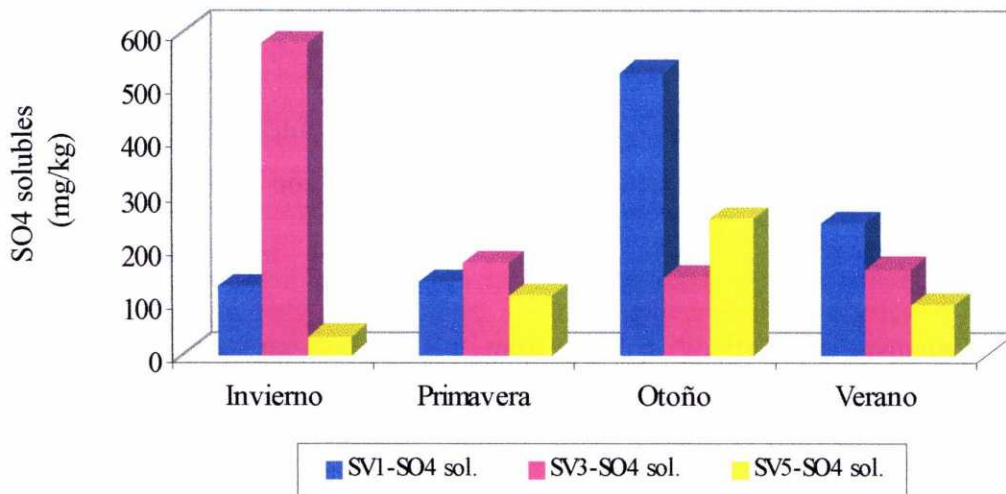


de cambio, lo cual podría ser indicativo de aportes de compuestos procedentes de los escombros de construcción con contenidos importantes de yeso, escayola, etc.

**A) Suelos de la marisma del río Xubia.**

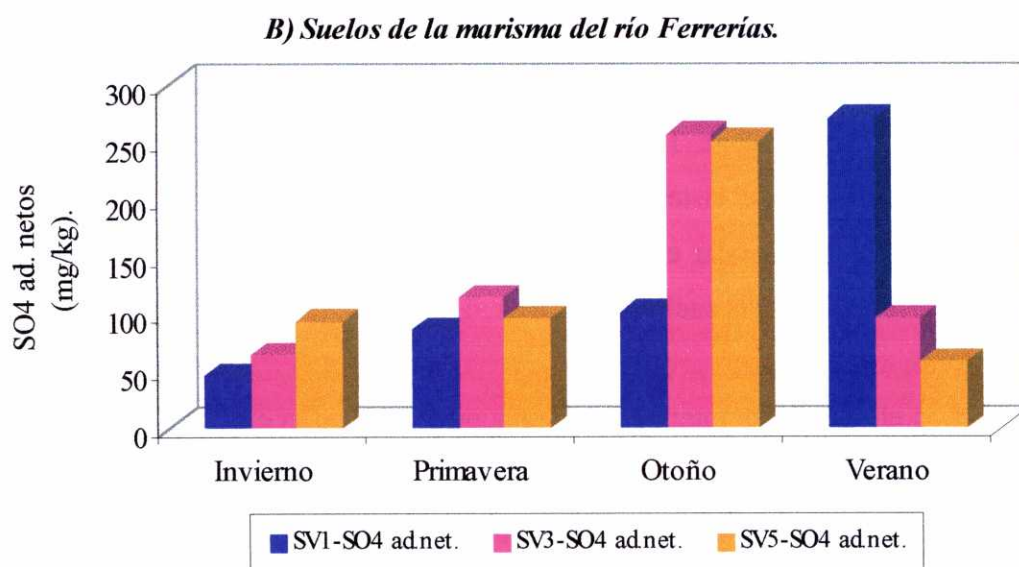
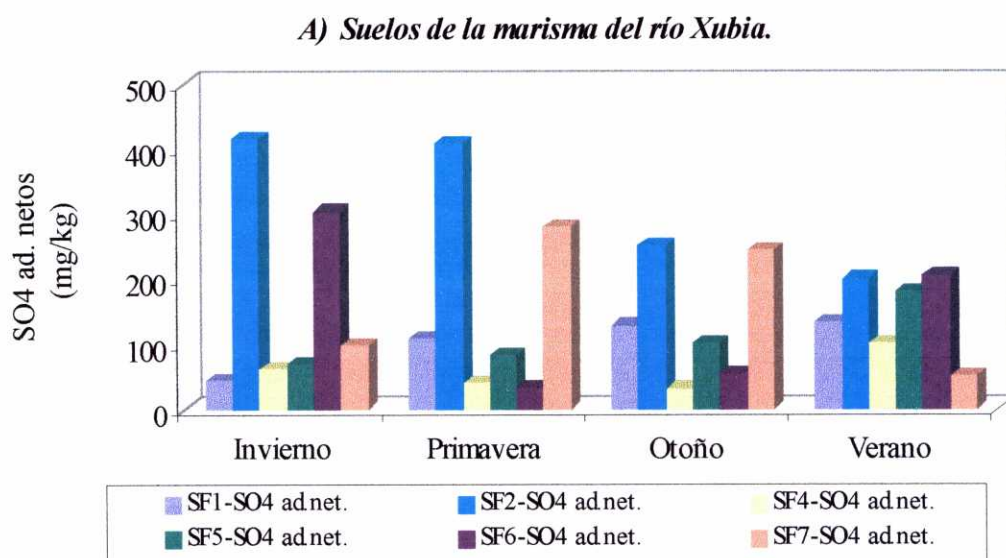


**B) Suelos de la marisma del río Ferrerías.**



**Figura 133.** Variación estacional de los sulfatos solubles ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ). Muestras de suelos de las marismas de los ríos Xubia (A) y Ferrerías (B).

Aunque pudiera haberse originado una importante producción de sulfatos en los periodos de desecación de los suelos más afectados por la marea, los aportes de materiales que contribuyen a llevar a estos suelos a pHs tan elevados no favorecen este proceso.



**Figura 134.** Variación estacional de los sulfatos adsorbidos netos ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ). Suelos de las marismas de los ríos Xubia (A) y Ferrerías (B).

Ninguno de los factores relacionados con los procesos de oxidación de sulfuros son idóneos en los suelos objeto de estudio, pues el pH no es adecuado, la actividad biológica está frenada y la presencia de agua actúa como inhibidor del proceso creando, periódicamente, un medio anaeróbico.

Todos estos factores, potenciados por los vertidos indiscriminados y frecuentes en la marisma del río Xubia, no favorecen la oxidación de sulfuros tal y como indican

numerosos autores (Brown y Jurinak, 1989 a y b; Nordstrom, 1982, Caruccio et al., 1988 y Pichtel et al., 1989).

#### **III.4.5. Contenido total y asimilable de metales pesados.**

##### **Contaminación del suelo por metales pesados.**

El suelo es un conjunto muy heterogéneo de componentes orgánicos e inorgánicos, por tanto la cuantificación y cualificación de una posible contaminación se convierte en tarea lenta y difícil; lenta debido al hecho de que los efectos pueden tardar en manifestarse y por tanto actuaciones para remediar su efecto negativo no serán tan eficaces; y difícil, porque las técnicas de extracción son muy variables y dependen de las condiciones físicas y químicas del suelo y del tipo, concentración y forma química del elemento contaminante. Es frecuente que un elemento sea imprescindible para el buen funcionamiento del sistema a muy bajas concentraciones y, sin embargo, mayores cantidades pueden provocar efectos muy desfavorables, con pérdida de aptitud para el uso o hacer inutilizable el suelo (Porta et al., 1994).

Los elementos o compuestos químicos introducidos en este sistema pueden ser directamente adsorbidos por los constituyentes del suelo o transformados por los microorganismos; y posteriormente ser tomados por las plantas, lavados en profundidad por el agua de drenaje o complejados químicamente en el suelo. La adsorción de un elemento está controlada por varias propiedades intrínsecas del suelo, dentro de las cuales podemos enumerar: la composición y contenido de materia orgánica, el tipo y contenido de arcillas, la capacidad de cambio y el pH. Además juegan un importante papel las propiedades físicas y químicas de las sustancias en solución.

El concepto de contaminación no se puede considerar solamente en función de la cantidad de elemento contaminante en un determinado suelo, sino que la verdadera importancia radica en la disponibilidad de liberación del mismo por el sistema que lo

tiene retenido, en este caso el suelo. Si existe una rápida y fácil liberación la contaminación existe, el contaminante se va a encontrar en disolución, será disponible para las plantas, que lo incorporarán a sus tejidos, y se va a perder con el agua de infiltración y de escurrimiento; provocándose, por un lado, una disminución de la productividad vegetal y por otro una contaminación de los acuíferos. Por el contrario, si el contaminante está retenido en alguno de los compartimentos del suelo, se hablaría de contaminación potencial. En este punto si las condiciones físicas o químicas del suelo varían, puede afectar a la liberación del contaminante al medio, y tendría lugar una auténtica contaminación. En otras palabras, un suelo que aparentemente no está contaminado, puede presentar una gran cantidad de contaminante no disponible, que podría liberarse lentamente a largo plazo. Si se varía alguna de las condiciones del suelo se puede estar aumentando la velocidad de liberación a medio o corto plazo y puede pasar a ser un suelo contaminado.

Las propiedades químicas, físicas y biológicas en conjunción con el medio ambiente característico de una zona dan como resultado una serie de procesos asociados con el transporte, la transformación, la aireación y el agua del suelo (Franzle et al., 1989). En el suelo, la dispersión, la volatilización, la adsorción y la advección de los compuestos contaminantes juegan un papel fundamental, bien a niveles traza, o bien en procesos de liberación a gran escala (Darimont, 1985; Franzle et al., 1989).

Los metales pesados no son degradables, persisten en la naturaleza por grandes periodos de tiempo y son tóxicos para la vida de los organismos a medias concentraciones (Mhatre, 1991). Algunos de estos son elementos esenciales para la vida de animales y plantas, ya que actúan fundamentalmente como catalizadores de sistemas enzimáticos celulares a bajas concentraciones, son los llamados micronutrientes. Su carencia origina problemas de crecimiento y desarrollo vegetal, y su exceso provoca toxicidad. Estos micronutrientes deben estar presentes en unos rangos de concentración muy estrechos. Existe otro tipo de metales pesados que no se consideran micronutrientes, sino que son potencialmente tóxicos debido a la capacidad que presentan de reemplazar metales esenciales de similares características químicas y configuraciones electrónicas.

La influencia humana en el contenido de metales pesados en un suelo, está demostrada por los grandes niveles que existen en los suelos urbanos e industriales (Adriano, 1986; Purves, 1985). Las cantidades asimilables (las fracciones más fácilmente extraíbles por las plantas) son también mayores en áreas urbanas que en suelos de áreas rurales.

Las principales fuentes industriales de metales pesados son: la minería, la fundición y el refinado de metales, la quema de combustibles fósiles, el uso de productos metálicos comerciales, el depósito de residuos sólidos en zonas no cualificadas y los lodos de depuradora provenientes de aguas residuales industriales. En medios no contaminados, los suelos poseen metales pesados que provienen de la meteorización química de las rocas.

#### **Suelos de la marisma del río Xubia.**

Los suelos procedentes de la marisma del río Xubia presentan una amplia variabilidad en el contenido de metales pesados, en función de su mayor o menor proximidad a zonas afectadas por la actividad antrópica.

Así pues, los suelos más alejados de la planta de manufacturas metálicas y del antiguo lavadero de minerales presentan contenidos bajos de los metales potencialmente mas tóxicos (Cu, Ni, Pb y Zn) excepto la muestra SF1 que, junto con las SF5 y SF6, posee los contenidos más elevados (Tablas 43, 44, 85, 86, 99 y 100, Anexo I).

Ello se debe, en el caso de la primera, a que es un suelo afectado por la existencia en sus proximidades de un vertedero incontrolado de basuras en el que abundan escombros de construcción, lo cual contribuye a aportes, fundamentalmente de Cu y Pb, procedentes de residuos metálicos. Estos resultados coinciden con los de diversos autores que analizan los efectos de la actividad industrial en suelos de marisma (Beining y Otte, 1996).

El contenido de cobre en suelos de estas características, absorbible por las plantas, está generalmente como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Baker y Senft, 1995). Una alta concentración de cobre en el horizonte superficial es indicativo de adiciones externas provenientes de industrias, fertilizantes y lodos de depuradora, entre otros. En general, la superficie del suelo presenta una gran afinidad para acumular este metal (Mc Laren, 1974 y Narwal y Singh, 1995).

Dentro del suelo, el Cu se encuentra en mayor medida en el horizonte superficial, debido a que hay un mayor contenido de materia orgánica, y los cationes metálicos provenientes de la aplicación de fertilizantes, abonos o fungicidas que contengan Cu, y las deposiciones secas o húmedas, son fuertemente retenidos.

Así pues, el principal problema del cobre como contaminante, es la gran afinidad de la superficie del suelo para acumularlo. Concretamente es uno de los elementos que presentan una menor movilidad en el suelo y muestra una pequeña variación del contenido total en el perfil del suelo. Como consecuencia, el contenido de cobre en suelos contaminados por fuentes industriales, puede alcanzar valores de hasta  $3500 \text{ mg. kg}^{-1}$ , mientras que si las fuentes tienen origen agrícola los máximos valores encontrados oscilan en torno a  $1500 \text{ mg. kg}^{-1}$ .

Debido a sus principales características el plomo se ha usado para la fabricación de tuberías, municiones, cojinetes, aleaciones metálicas, barnices, pinturas, baterías, y como aditivo de pesticidas (Frank et al., 1976; Merry et al., 1983) y gasolinas. El valor promedio en suelos es de  $18 \text{ mg. kg}^{-1}$ . Tiende a asociarse con los minerales del suelo, la mayoría de las inclusiones de plomo aparecen en hidróxidos de hierro y aluminio, y en carbonato cálcico. Una vez que es adsorbido en el complejo de cambio es difícilmente reemplazable. En la actualidad, el Pb está dentro del grupo de los cinco metales pesados que se consideran particularmente tóxicos.

Los suelos SF2, SF4 y SF7 poseen contenidos medios totales y asimilables de Cu, Ni, Pb y Zn que están dentro del rango de concentraciones normales medias en



suelos desarrollados sobre materiales originales análogos (Tablas 57, 58, 64, 65, 106 y 107, Anexo I).

Debido a que el radio iónico del plomo permite su reemplazamiento por  $K^+$  en las redes de los silicatos, y por  $Ca^{2+}$  en carbonatos y apatitos, existe una relación entre el incremento del contenido de plomo y el aumento de minerales silicatados. Se ha establecido que los valores medios de plomo en la corteza terrestre son aproximadamente de  $16 \text{ mg. kg}^{-1}$ . Los mayores contenidos corresponden a las rocas graníticas, pizarras negras y riolitas. Mientras que las menores concentraciones en rocas se encuentran en gabros (Bermejo-Barrera, A., 1982).

Sin embargo la muestra SF5 y, sobre todo la SF6, poseen concentraciones muy elevadas de los elementos mencionados.

Ambos suelos, que podrían clasificarse como antrosols urbanos, están afectados por vertidos irregularmente distribuidos, y frecuentes, de escorias y otros residuos de una industria metalúrgica lo que ha contribuido a importantes concentraciones totales de Cu, Ni, Pb y Zn, mayores en SF6, salvo el Zn.

También presentan contenidos disponibles elevados fundamentalmente de Cu, Pb y Zn, lo cual indica que las condiciones del medio contribuyen a movilizar los elementos metálicos presentes en dichos vertidos con un riesgo potencial de contaminación de las aguas, sedimentos y, consecuentemente, para los animales y las plantas.

Debe tenerse en cuenta que aún a valores de pH tan elevados los contenidos disponibles son altos, lo cual indica que modificaciones del pH pueden provocar solubilización y gran toxicidad.

A nivel mundial, en el suelo existe una gran variabilidad en los valores de plomo, que oscilan entre 10 y  $70 \text{ mg. kg}^{-1}$ . (Shacklette, 1971), mientras que el valor promedio se encuentra en torno a  $16 \text{ mg. kg}^{-1}$ . El contenido presente en suelos está

fuertemente influido por las rocas de las que provienen, además de la actuación de los procesos formadores característicos de cada tipo de suelo. La mayoría de los suelos presentan valores medios de plomo entre 5 y 25 mg. kg<sup>-1</sup>. (Swaine, 1955). Sin embargo, en suelos de áreas urbanas, existe un incremento en la cantidad de plomo. Analizando muestras de suelos urbanos de la localidad de Warsaw (Polonia), se obtuvieron cantidades de 2- 551 mg. kg<sup>-1</sup> de Pb (Czarnowska et al., 1983), valores notablemente superiores a los de zonas rurales.

También el aire es una fuente de Pb para el suelo. La contaminación del aire por plomo se debe a: la combustión de gasolinas por los automóviles, la dispersión de las cenizas originadas en la combustión del carbón, con un contenido medio de 50 mg. kg<sup>-1</sup> de plomo, y las industrias de fundición.

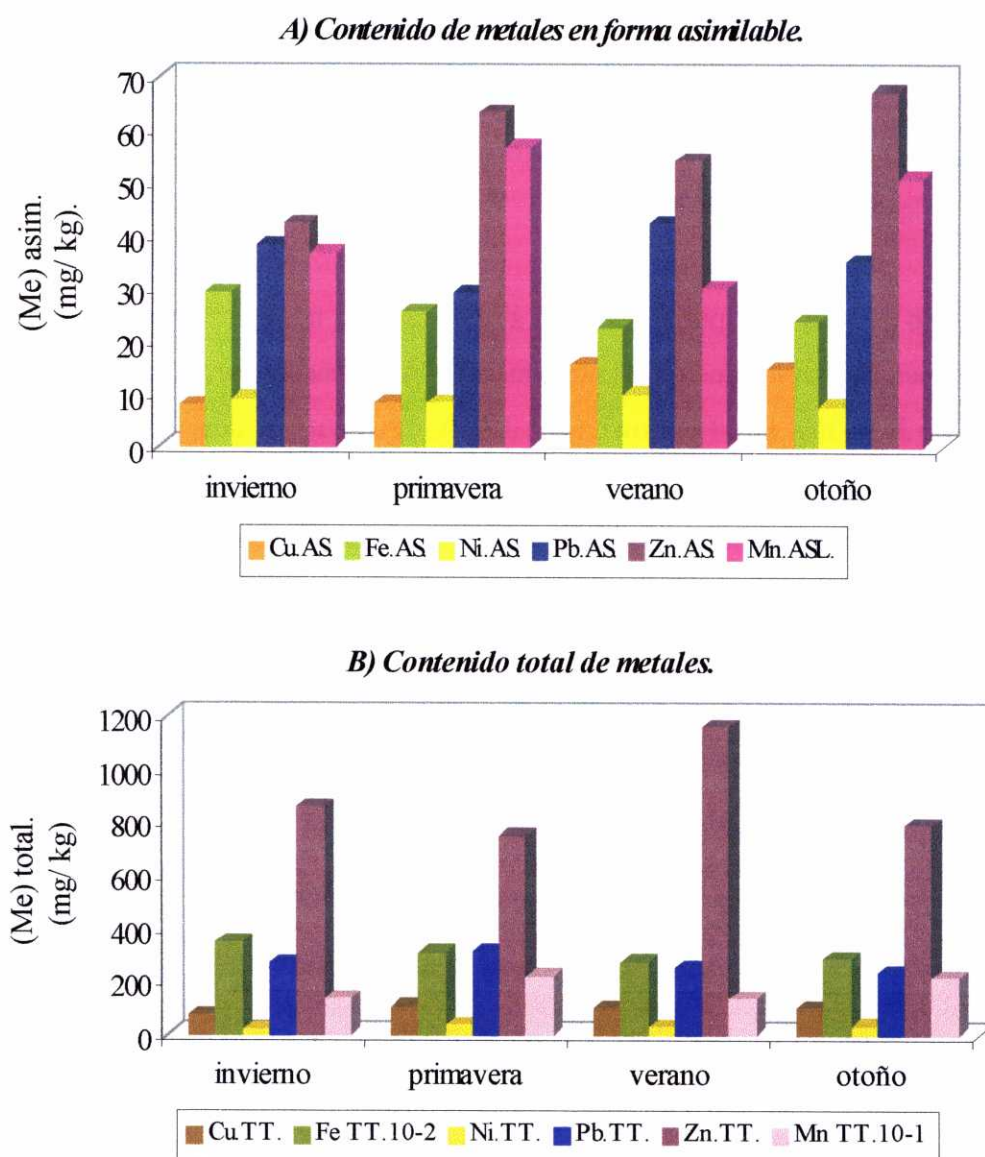
El uso de lodo de depuradora como abono también ha incrementado el contenido de metales pesados en los suelos. El contenido de Pb en esos materiales secos oscila en torno a 120- 3000 mg. kg<sup>-1</sup> (Berrow et al., 1972), otros autores dan valores superiores: 545- 7341 mg. kg<sup>-1</sup> (Sommers, 1977). El plomo en lodos de depuradora presenta concentraciones muy variables, pero el contenido normal se encuentra en torno a 1000 mg. kg<sup>-1</sup> de Pb.

### **Variación estacional.**

A pesar de haber realizado muestreos y medidas mensuales (Tablas 43, 44, 50, 51, 57, 58, 64, 65, 71, 72, 85, 86, 92, 93, 99, 100, 106, 107, 113, 114, 120, 121, 127, 128, 134, 135, 141, 142, 148, 149, 155, 156, Anexo I), se ha optado por realizar un análisis de la variación estacional de las concentraciones de todos los metales detectados, considerando que puede dar información sobre el efecto de la actividad antrópica en la evolución de la contaminación de suelos.

## Muestra SF1.

La variación estacional del contenido de metales pone de manifiesto (Figura 135 A y B) la ausencia de cambios, a lo largo del año de realización de los muestreos, en las concentraciones total y asimilable de Cu, Ni, Fe y Mn, y Pb pero, mientras los valores encontrados para los cuatro primeros están dentro del rango de contenidos normales en suelos, en el caso del Pb la concentración total es muy elevada.



**Figura 135.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra SF1, marisma del río Xubia.

Además las concentraciones de este elemento sufren oscilaciones y muestran la influencia de los residuos depositados en las proximidades de ese suelo, cuyos restos de construcciones antiguas y de materiales domésticos contienen cantidades elevadas de ese elemento.

El efecto de los materiales de derribo y construcción en el contenido de metales de este suelo se aprecia al analizar la variación estacional de la concentración de Zn. La cantidad total de este elemento es relativamente alta todo el año, pero sufre un brusco aumento en verano que se refleja en un aumento de la disponibilidad en otoño, consecuencia de la actividad antrópica que vierte conjuntamente residuos de construcción (tuberías de desagües y de recogida de aguas pluviales) y materiales orgánicos.

La materia orgánica, parcialmente descompuesta, contribuye a la liberación de ácidos que solubilizan y movilizan a este elemento.

### **Muestra SF2.**

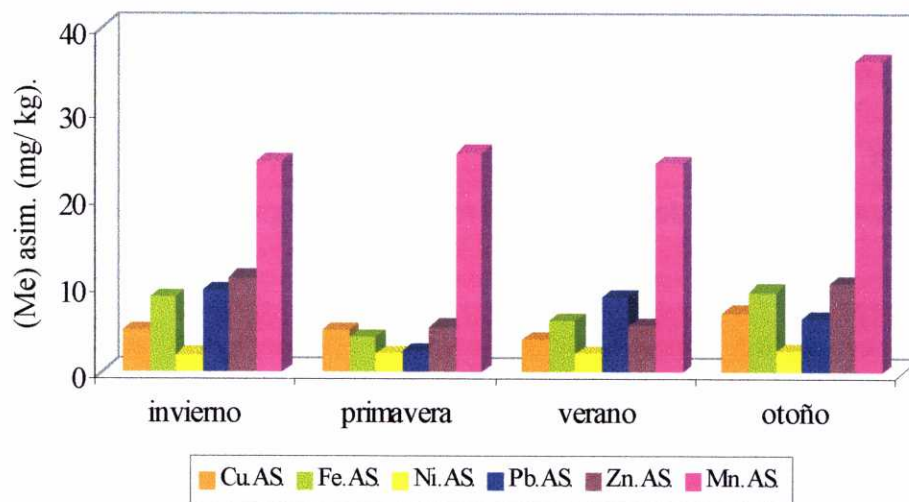
La muestra SF2, situada en la orilla del río Xubia opuesta al lugar donde se encuentra la empresa metalúrgica y prácticamente en la desembocadura del río, no presenta concentraciones elevadas de los metales estudiados (Figura 136 A y B), ni tampoco oscilaciones importantes en esos contenidos.

Ello demuestra la ausencia de influencias antrópicas sobre este suelo en lo referido al aporte de metales pesados.

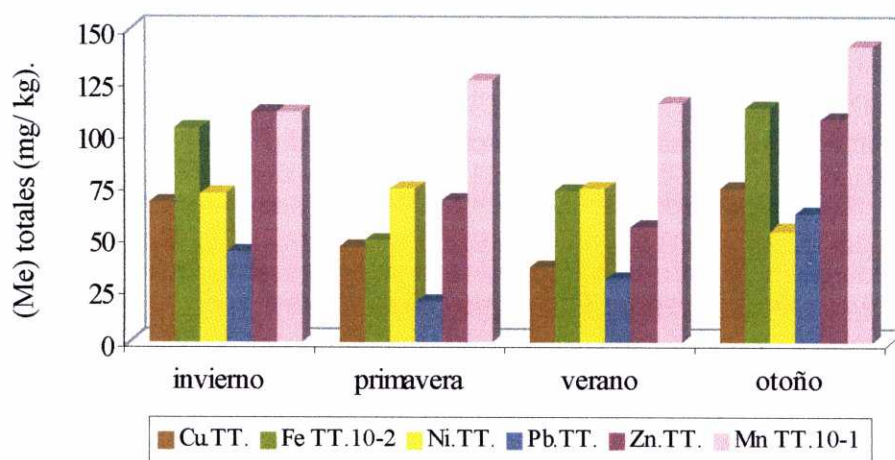
Esto se aprecia mucho más claramente al analizar la evolución del contenido disponible.

Los contenidos totales más elevados se presentan, para casi todos los elementos, en Otoño lo cual es atribuible al efecto de la erosión provocado por las lluvias de esta estación que aportan partículas finas, arrastradas por escorrentía superficial, que contienen estos elementos en minerales procedentes de las rocas o adsorbidos en limos y arcillas.

**A) Contenido de metales en forma asimilable.**



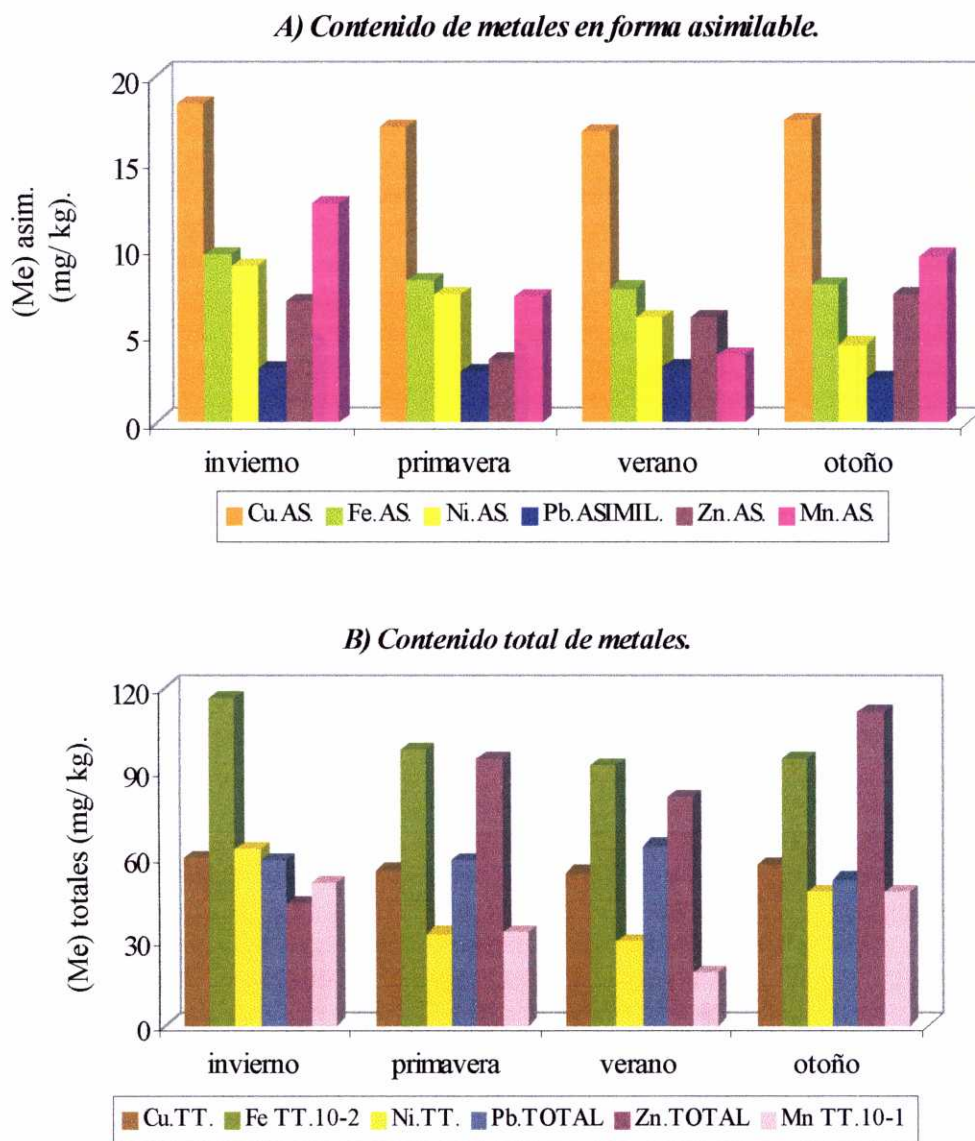
**B) Contenido total de metales.**



**Figura 136.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra SF2, marisma del río Xubia.

#### Muestra SF4.

Este suelo, situado en la orilla opuesta al SF2 y localizado frente a éste, es junto al SF7 el que menores contenidos totales de los metales presenta y también menor disponibilidad (Figura 137 A y B).



**Figura 137.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra SF4, marisma del río Xubia.

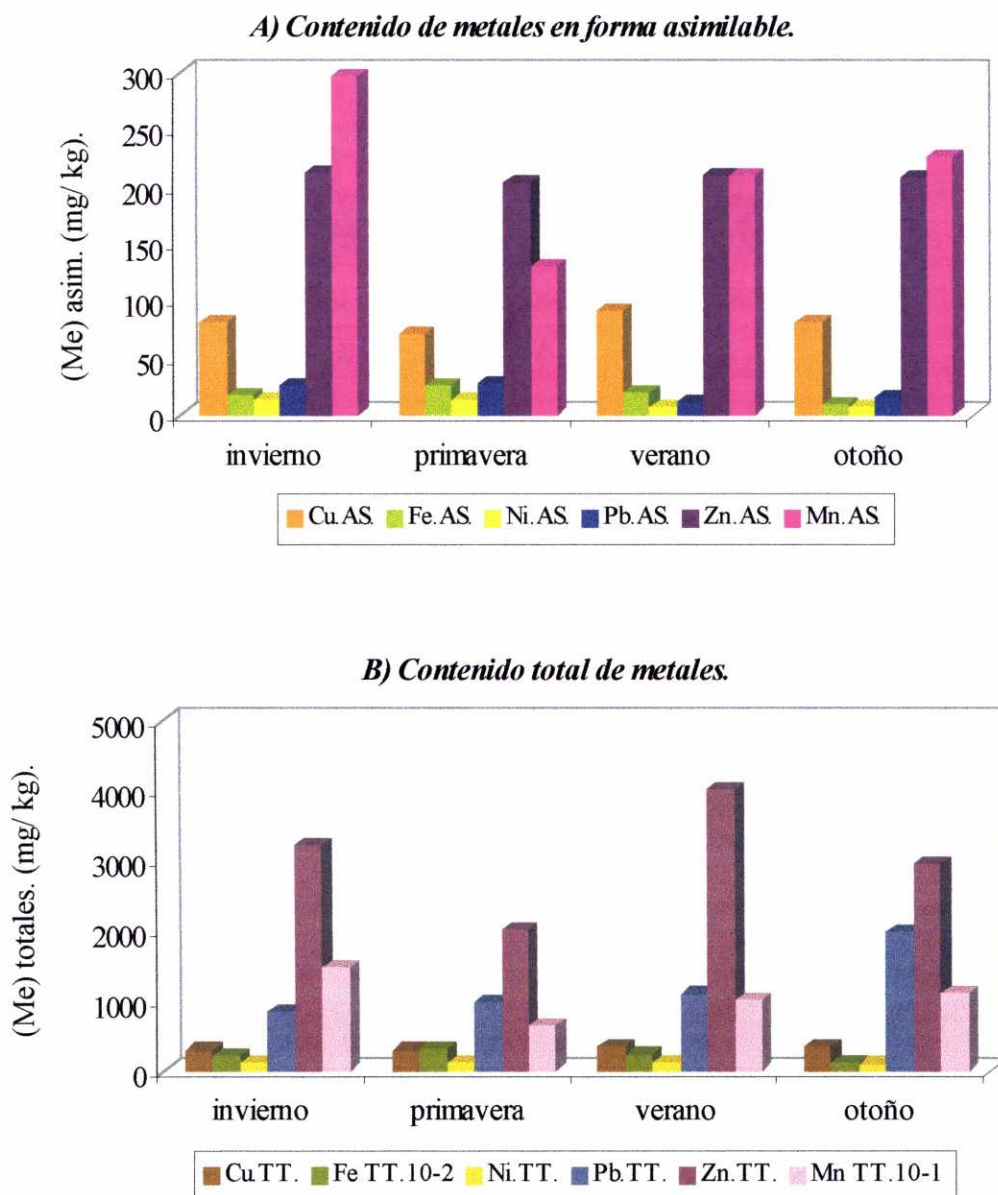
No hay tampoco variación estacional lo cual indica asimismo que los metales proceden de los minerales primarios de las rocas que constituyen el material de partida de este suelo que, aunque está situado en las proximidades de un antiguo lavadero de



mineral, los residuos que quedan de éste son prácticamente fragmentos de cuarzo y materiales inertes de los residuos de construcción. El pH ácido de este suelo no llega a producir mayor bioasimilabilidad.

### Muestra SF5.

Esta muestra corresponde a uno de los dos casos de antrosoles úrbicos seleccionados en esta marisma.



**Figura 138.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra SF5, marisma del río Xubia.

Este suelo, cuyo material original son restos de escorias de una industria metalúrgica cementados en coluvios de cuarzo y donde se vierten esporádicamente, con fines de relleno, residuos de dicha industria, contiene (Figura 138 B) cantidades totales elevadas de Pb y Zn aunque la naturaleza de los materiales depositados hace que las concentraciones biodisponibles sean bajas por el elevadísimo pH.

La variación estacional muestra, en el caso del Zn, la influencia de la irregularidad de los vertidos (se aprecia un fuerte incremento entre primavera y verano) así como un aumento constante y significativo en la concentración de Pb; siendo también constante la elevación del contenido de Cu.

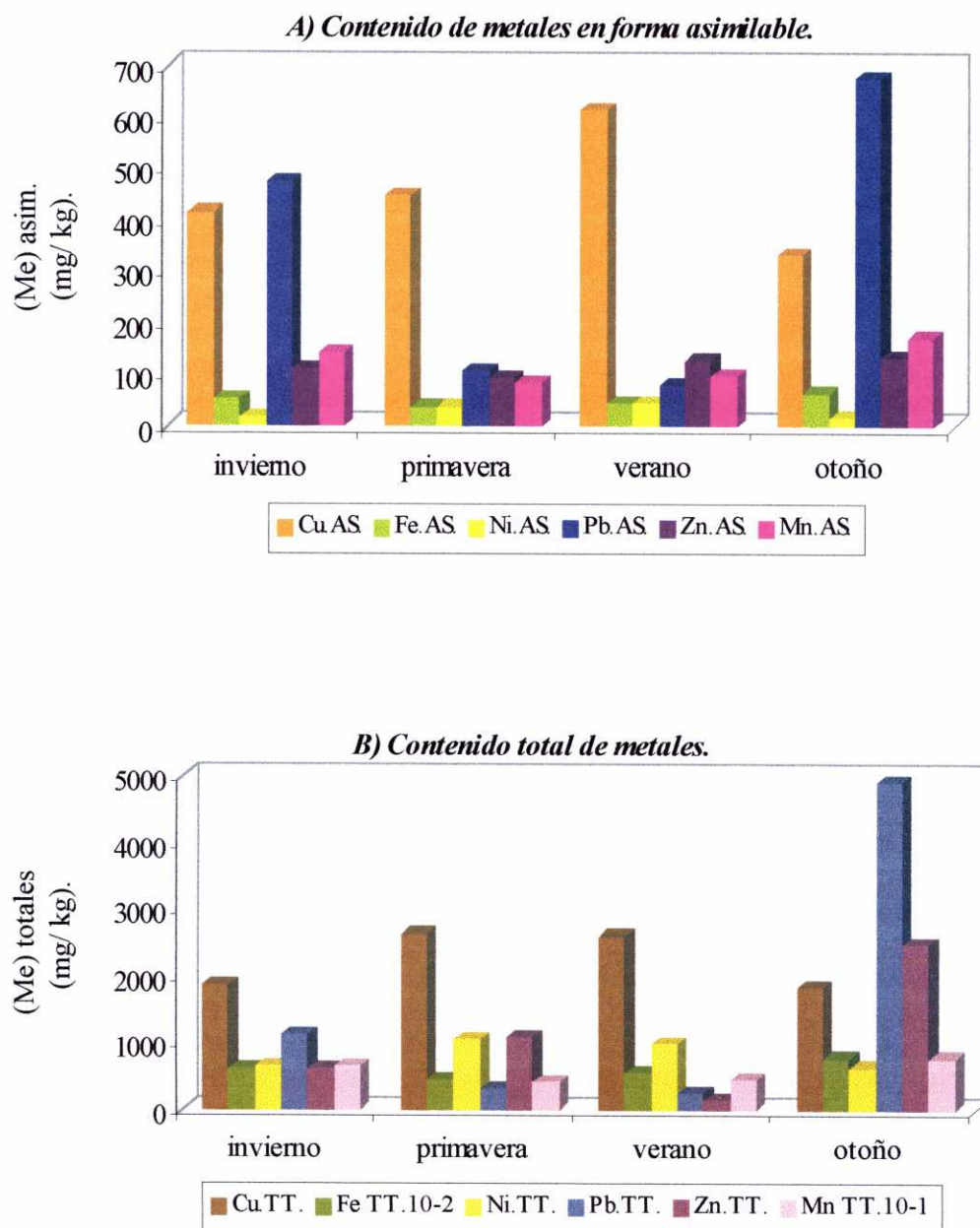
No se aprecian diferencias significativas entre los contenidos disponibles a lo largo del año, lo cual indica que la posible toxicidad si son absorbidos por las plantas o su paso, a través de las aguas de escorrentía, hacía el mar con riesgos para la vida acuática, es todavía escaso. Pero, sobre todo, los contenidos de Pb y Zn indican un riesgo potencial para el futuro si se modifica el pH por algún tipo de manejo.

#### **Muestra SF6.**

La muestra SF6 es la más próxima a la mayor fuente antrópica de metales pesados de esta marisma. En este suelo el material de partida son esquistos, coluvios de cuarzo y fundamentalmente, escorias y otros residuos de una industria metalúrgica, lo cual se refleja en los contenidos, muy elevados, y muy variables a lo largo de la experiencia, de Cu, Pb, Ni y Zn (Figura 139).

El estudio de la variación estacional muestra importantes oscilaciones, sobre todo en el caso del Cu, Pb y Zn. Estos dos últimos aumentan de modo muy notable, consecuencia del incremento de vertidos, en la etapa final de muestreo.

Es muy significativa la elevación constante de la disponibilidad de Zn, así como una cantidad asimilable de Pb muy alta al final de la experiencia que hace presumir graves riesgos de toxicidad para la vida vegetal y animal en esta marisma.



**Figura 139.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra SF6, marisma del río Xubia.

Los datos obtenidos, así como la irregular variación de la disponibilidad, ponen de manifiesto que, de proseguir con el relleno de esta zona de la marisma con este tipo

de materiales se pondrá en peligro la vida vegetal y animal no sólo en esta área sino en todas aquellas zonas que se vean afectadas en mayor o menor medida por las aguas de escorrentía y de drenaje, frecuentemente ácidas, que atraviesen estos suelos antrópicos cuyas dimensiones se han incrementado considerablemente.

Debe pues evitarse cualquier medida que favorezca la movilidad de los metales presentes en las escorias depositadas.

Oscilaciones en el nivel freático u oscilaciones mareales que causen cambios periódicos en las condiciones redox de los materiales mencionados contribuirán a la movilización de los metales potencialmente tóxicos, algunos de los cuales se encuentran, como Cu y Pb, en forma asimilable en concentraciones potencialmente peligrosas.

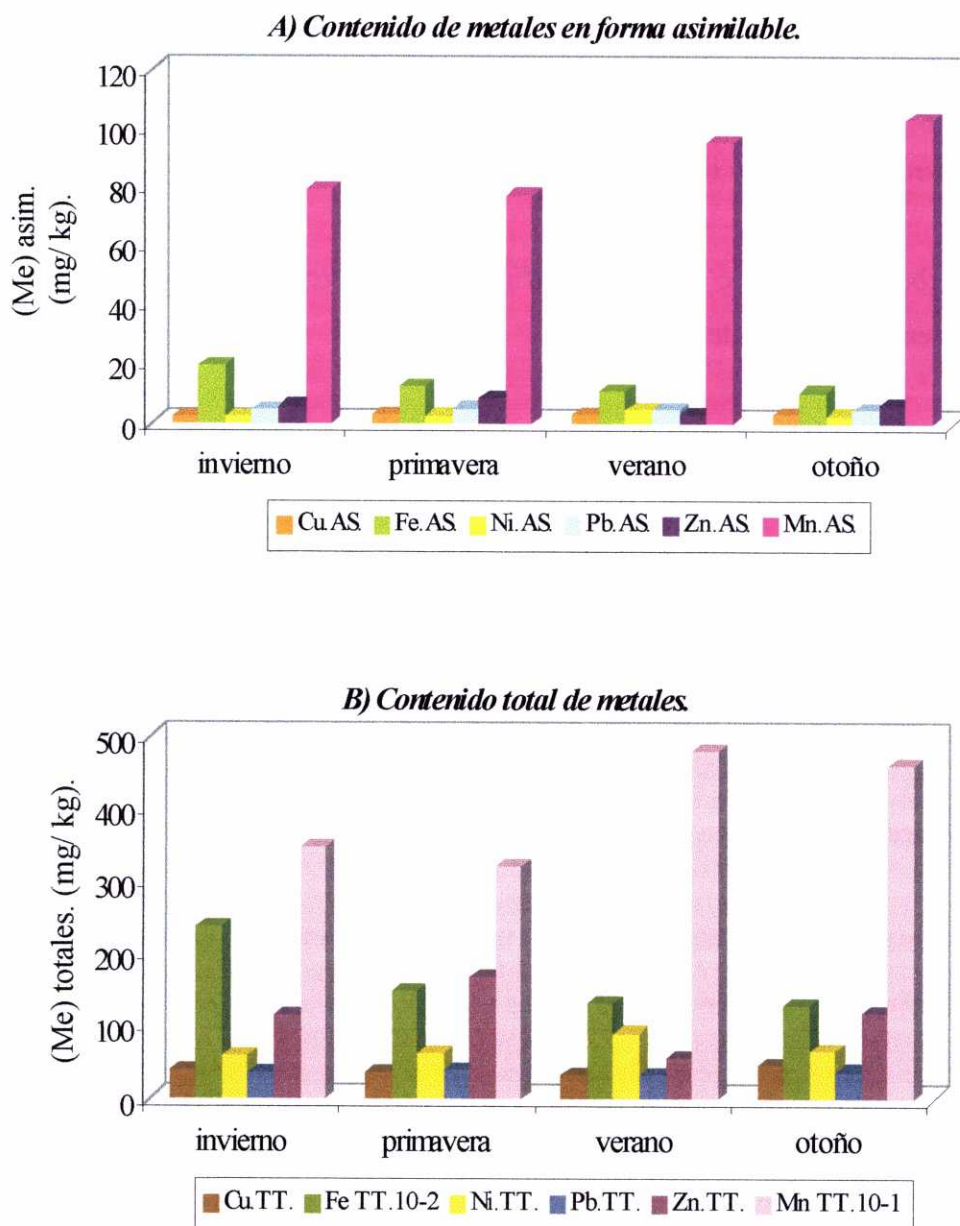
#### **Muestra SF7.**

La muestra SF7 posee contenidos, tanto totales como asimilables, de los metales, muy alejadas de valores que pudieran resultar tóxicos.

Este suelo no se ve afectado por actividades antrópicas y tampoco esta influido por escorrentías procedentes de actividades industriales.

Por ello presenta unos contenidos bajos y prácticamente constantes a lo largo del año (Figura 140 A y B) de los elementos metálicos analizados, lo cual indica ausencia de contaminación y que los metales presentes son de origen natural, liberados de los minerales constituyentes del material de partida.

Los análisis estadísticos (Anexo III) efectuados muestran claramente los efectos de la actividad antrópica en los suelos afectados por los vertidos, ya que se aprecia una estrecha correlación positiva entre los contenidos de Cu, Pb y Zn, así como entre los contenidos de Ni



**Figura 140.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra SF7, marisma del río Xubia.

Asimismo, se ha comprobado una elevada correlación negativa (Anexo III) entre las cantidades de Ni, Cu y Zn con las cantidades de Na y K lo cual indica el intercambio iónico entre los metales pesados y los cationes básicos, tal y como ha sido señalado al analizar la variación del complejo de cambio, con una capacidad de intercambio muy baja, liberándose  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  y quedando débilmente adsorbidos  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

Ello vuelve a poner de manifiesto la potencial toxicidad de los contenidos de estos elementos para la vida vegetal y acuática en esta marisma.

Los análisis de varianza y los estudios de variabilidad temporal y espacial (Anexo III) confirman la influencia antrópica en los contenidos de metales en los suelos de esta marisma (SF1, SF5 y SF6) así como la irregularidad y lo aleatorio de las descargas que recibe.

Así pues, se evidencia la influencia de las características químicas de los suelos y de la actividad antrópica en el contenido y disponibilidad de estos metales, ya que los minerales secundarios de la arcilla, los hidróxidos, los carbonatos y las sustancias húmicas son los principales adsorbentes del suelo para los metales pesados, y sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas regulan la cinética de esas reacciones.

Los mecanismos principales de retención de metales pesados en el suelo son *adsorción* sobre las superficies de los constituyentes inorgánicos y orgánicos del suelo, o bien, *retención* mediante reacciones de *precipitación*, que llevan implícita la formación de nuevas fases minerales secundarias. En suelos alcalinos como los estudiados, los principales complejos de Cu y Zn en la solución del suelo son:  $\text{CuCO}_3$ , Complejos Orgánicos,  $\text{Cu}(\text{B}(\text{OH})_4)_4$  y  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbHCO}_3^+$ ,  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{PbOH}^+$  (Cala Rivero, 1992).

En el caso de los suelos de ambas marismas, el pH es el factor de control de la disponibilidad de los metales pesados. El pH del suelo está afectado por los cambios en el potencial redox, que ocurren en las zonas que se inundan periódicamente. Las condiciones reductoras generalmente provocan un aumento del pH, y las condiciones oxidantes lo disminuyen. En general, los metales pesados catiónicos son más móviles bajo condiciones ácidas, y un aumento de pH normalmente reduce su bioasimilabilidad.

Un mayor contenido en arcilla en los suelos disminuiría la biodisponibilidad de los metales pesados, ya que va a aumentar la capacidad de adsorción de ese suelo. Cuando hay un aporte de un metal pesado al suelo ( $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ...) puede existir un



intercambio electrostático, se libera un catión de las capas estructurales de la arcilla 2:1 o 2:2 y entra otro con una menor valencia, de esta manera, se estaría incorporando al interior de la red cristalina de la arcilla el elemento contaminante, bien fijándolo de forma irreversible o haciéndolo cambiabile, con lo que se podrá liberar posteriormente a la solución del suelo y provocar una toxicidad que antes no existía en el medio.

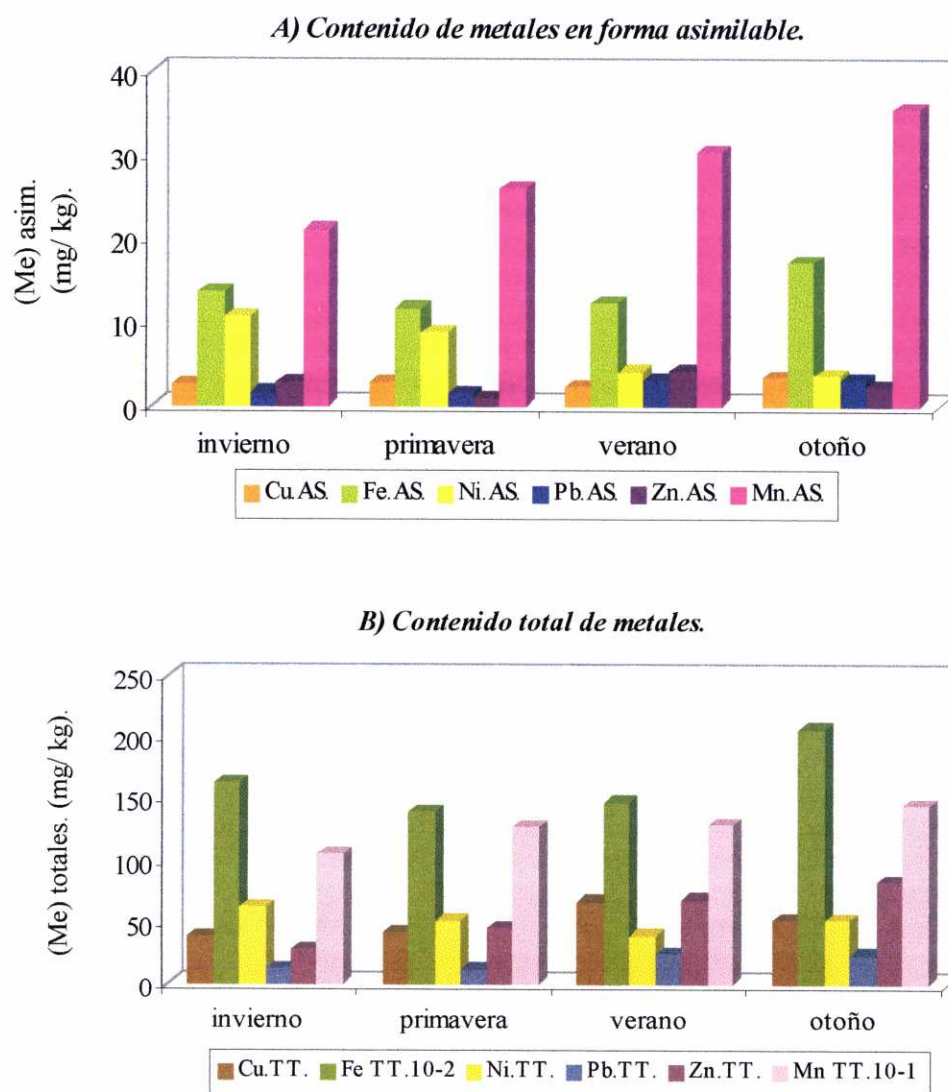
El humus tiene una gran capacidad de adsorción de agua y cationes que supera en gran medida a la capacidad de adsorción de las arcillas con valores entre 300 y 500  $\text{cmol. kg}^{-1}$ , debido a que posee también una gran carga neta negativa. Especialmente el hierro y el aluminio, están fuertemente fijados por las sustancias húmicas.

Bajo condiciones de encharcamiento las cantidades de hierro y manganeso cambiabile aumentan en detrimento del contenido oxidado y orgánico, lo que va a proporcionar superficies con una gran capacidad adsortiva de cationes metálicos como el cobre. McLaren y Crawford (1973) estudiaron la adsorción específica del cobre en el suelo a pH constante; obteniendo que los óxidos libres de manganeso y la materia orgánica son los principales responsables, mientras que los óxidos libres de hierro y los minerales de la arcilla presentan una débil adsorción específica frente a la adsorción total. Halen et al., (1991), proponen que la adsorción de cobre por los minerales de la arcilla aumenta exponencialmente con el pH en un rango de 4 a 7, existiendo grandes variaciones con la naturaleza de los sustratos estudiados. Naganuma et al., (1992) estudiaron la adsorción de cobre en turberas tropicales, concluyendo que la adsorción de cobre depende del pH de la solución. Al disminuir éste lo hace la adsorción de cobre y a valores muy altos de pH los quelatos en disolución provenientes del suelo forman complejos con el cobre en solución y otros cationes metálicos, como resultado existe una aparente disminución de adsorción a valores de pH mayores de 7- 8. Ramos et al., (1994) estudiaron el contenido de cobre en fracciones de diferentes suelos del Parque de Doñana, obteniendo que la mayor cantidad de cobre está presente en la fracción residual o asociado a la materia orgánica, mientras que el ligado a carbonatos y el cambiabile solo constituía el 2% del contenido total, lo que coincide con lo propuesto por Rapin et al., (1982) y Ducaroir et al., (1990) entre otros.

## Suelos de la marisma del río Ferrerías.

Los contenidos de metales, tanto totales como asimilables, en las tres muestras de suelos del río Ferrerías están dentro del rango normal en suelos desarrollados sobre anfibolitas, incluso ligeramente inferiores.

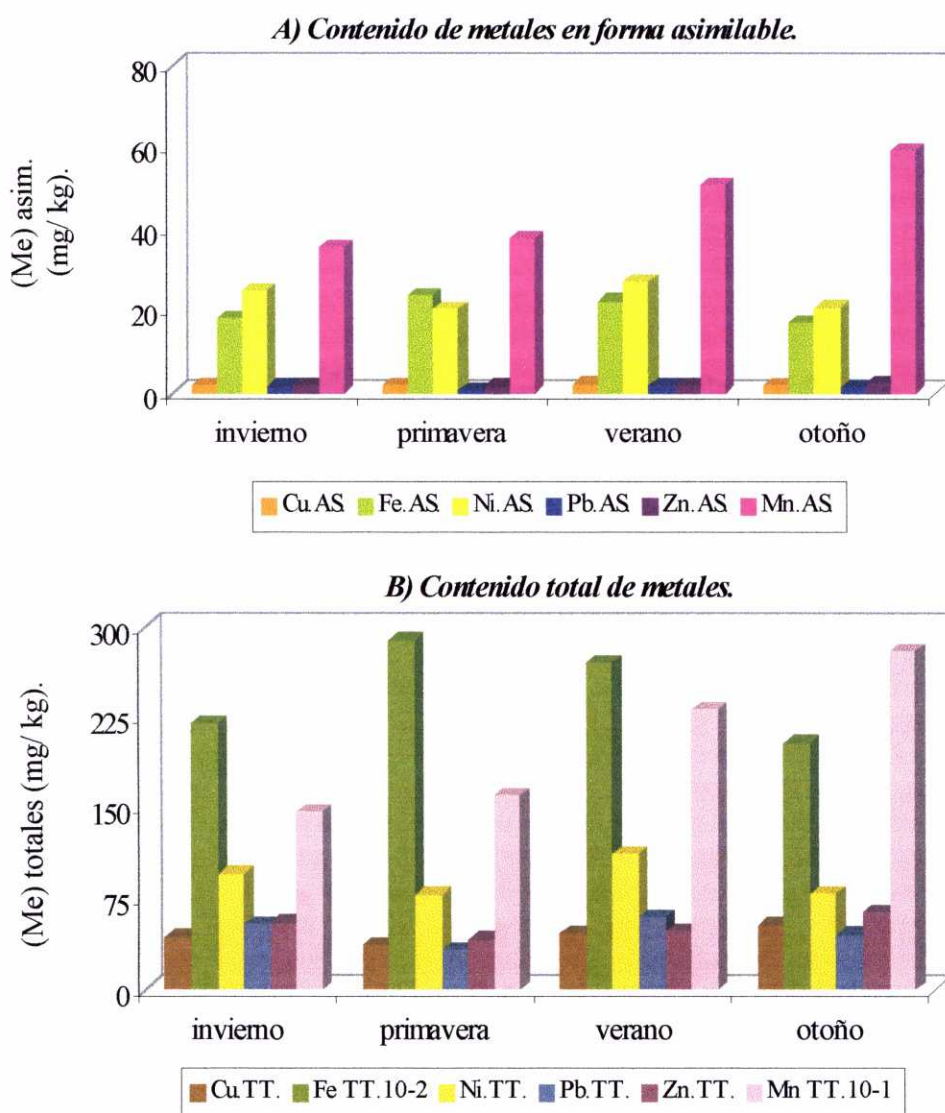
Por ello no se aprecia, en lo referido a metales pesados, ningún síntoma de contaminación, ni problemas de toxicidad para vegetales, ni riesgos de aportes no deseados a las aguas de la marisma.



**Figura 141.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra SV1, marisma del río Ferrerías.

En las muestras SV3 y SV5 se presentan las cantidades más elevadas de Fe, como ya se había indicado en la descriptiva de los suelos, a consecuencia de la abundancia de manchas de óxidos de hierro, procedentes de la oxidación del mismo.

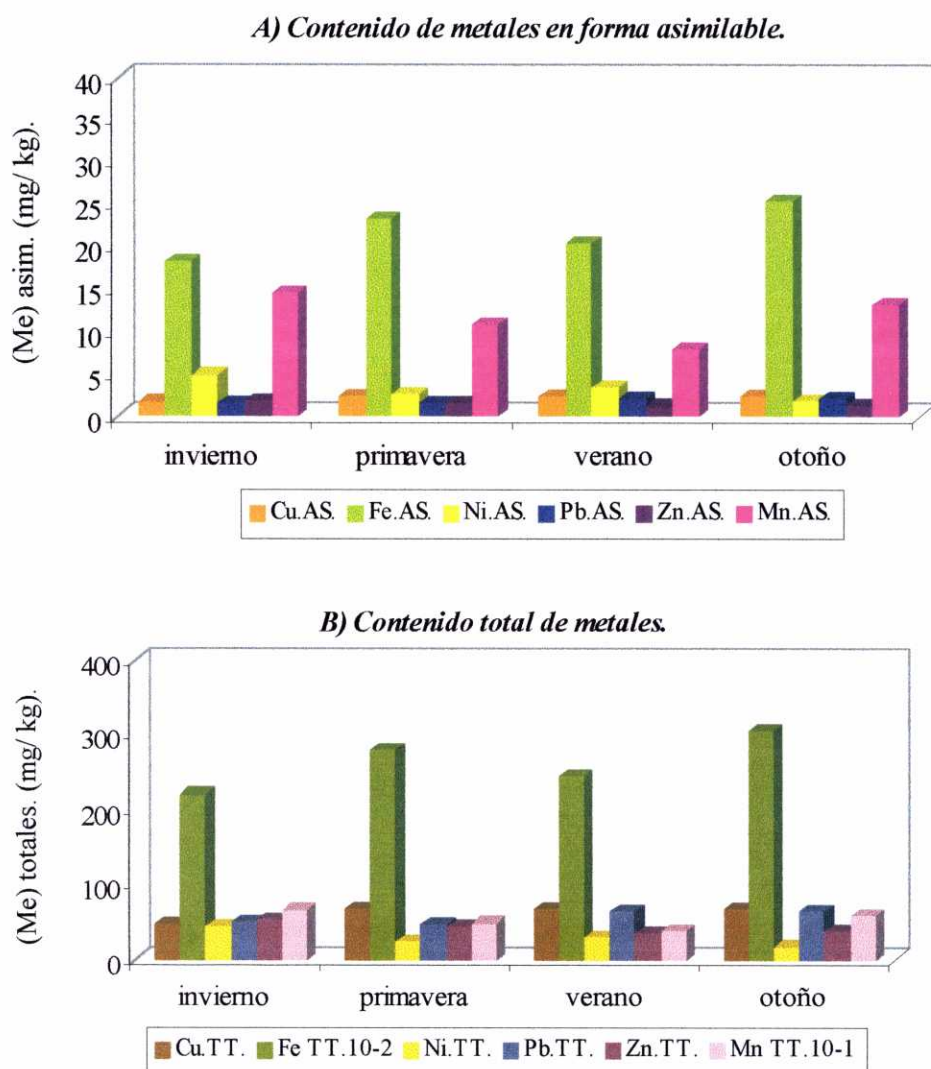
Al analizar la variación estacional de los contenidos en metales de las tres muestras se aprecia que tanto las concentraciones en forma bioasimilable, como la cantidad total permanecen prácticamente constantes durante todo el período de muestreo (Figura 141 A y B) sin que se presenten diferencias significativas a lo largo de las distintas estaciones.



**Figura 142.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra SV3, marisma del río Ferrerías.

Los contenidos menores de Ni se presentan en la muestra SV5 que es la más afectada por la acción de la marea y aquella donde los minerales primarios han sido más erosionados, por tanto el Ni contenido en ellos se ha solubilizado y ha sido transportado por las aguas.

Los análisis de varianza, tampoco han mostrado variaciones temporales, solamente espaciales en los contenidos de Ni, Fe y Mn apareciendo dos grupos diferenciados que son las muestras SV1 y SV3 (Figuras 141 y 142, respectivamente) con concentraciones similares de los metales excepto el Fe, algo mayores que los de la muestra SV5 (Figura 143).



**Figura 143.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra SV5, marisma del río Ferrerías.

Ni las cantidades totales, ni los contenidos asimilables son indicativos de que pueden producirse problemas de contaminación ni a corto ni a medio plazo.

Así pues los análisis estadísticos muestran para los suelos de la marisma del río Xubia una estrecha correlación positiva (III.7., Anexo III) entre los contenidos de Cu y Ni ( $r=0,775$ ), Cu y Pb ( $r=0,50$ ), así como entre las concentraciones de Pb y Zn.

No existe, sin embargo, correlación entre las cantidades de metales pesados en los suelos de la marisma del río Ferrerías. Ello pone de manifiesto de nuevo, la influencia de los aportes industriales que recibe la primera de las marismas.

Los análisis de varianza y los tests de rangos múltiples de medias confirman lo anterior (III.8., Anexo III).

Así los contenidos de Mn, Zn, Pb, Ni y Cu son significativamente diferentes y más elevados en los suelos de la marisma del río Xubia que en los de la del río Ferrerías.

La variabilidad espacial muestra (III.8.3., Anexo III), para la primera de las citadas, que las concentraciones de Cu, Ni, Fe, Mn, Zn y Pb son significativamente diferentes, y mayores, en las muestras SF5 y SF6 (sobre todo en ésta), que son las más afectadas por vertidos industriales.

En los suelos de la marisma del río Ferrerías no existen diferencias significativas entre los contenidos de metales, lo cual junto con los bajos niveles encontrados indica ausencia de contaminación por estos elementos.

### **III.5.SEDIMENTOS DE LAS MARISMAS DE LOS RÍOS XUBIA Y FERRERÍAS.**

#### **III.5.1. Textura.**

El análisis granulométrico de los sedimentos procedentes de las dos marismas objeto de estudio, pone de manifiesto el dominio de la fracción gruesa en todos ellos (Tablas 37 y 38, Anexo I). En la marisma formada por el río Xubia todas las muestras tienen más de un 97 % de arena, excepto la LCF4 en la que el porcentaje de arena es ligeramente inferior (67%).

Los sedimentos procedentes de la marisma del Ferrerías, tienen en general menos proporción de arena, pero en todos los casos supera el 80%.

Una observación común es el aumento de concentraciones metálicas al reducirse el tamaño de grano del sedimento, independientemente de que existan mayores o menores aportes de metales pesados (Araujo et al., 1988; Horowitz y Elrick, 1988). La causa principal es el aumento exponencial de área de superficie específica producido al disminuir el tamaño de partículas (Mayer y Rossi, 1982) que incrementa la superficie reactiva para la captación de metales pesados. Además las fracciones más gruesas suelen corresponder a sustancias químicamente inertes en la unión de metales (Förstner, 1989) acentuándose el efecto sobre la concentración metálica (Tessier et al., 1982).

El elevado porcentaje de arena en los sedimentos estudiados y por consiguiente la casi ausencia de partículas finas y en concreto de arcilla, repercute en una baja retención de los metales en el sedimento.

#### **III.5.2. Materia Orgánica.**

La materia orgánica que reciben los sedimentos de la marisma del río Xubia, procede principalmente de la que llevan las aguas del río en suspensión, tanto de origen

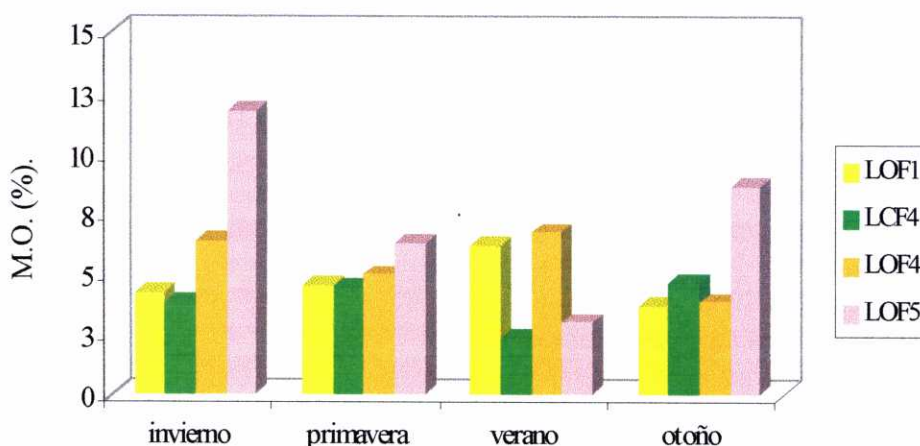


natural como antrópico y también de los vertidos industriales y basureros incontrolados de la zona.

Los mayores contenidos de materia orgánica se dan en la muestra LOF5 (7,4%) y la LOF4 (5,4%) (Tabla 75 y 89, Anexo I), la primera recibe directamente las descargas contaminantes de una empresa metalúrgica, que es la principal empresa que vierte en la marisma y la segunda está situada en las proximidades de la anterior viéndose afectada probablemente por los mismos aportes. El análisis de la varianza (III.8., Anexo III) pone de manifiesto diferencias significativas entre la muestra LOF5 y las otras situadas en esta marisma.

El origen del nitrógeno es principalmente orgánico, tal como se deduce de la correlación positiva y altamente significativa entre contenido de materia orgánica y nitrógeno total.

El contenido de materia orgánica está correlacionado positivamente con el contenido total de Cu y Mn, esto responde a la tendencia de la materia orgánica a formar compuestos organometálicos con algunos elementos, (III.5.1., Anexo III)

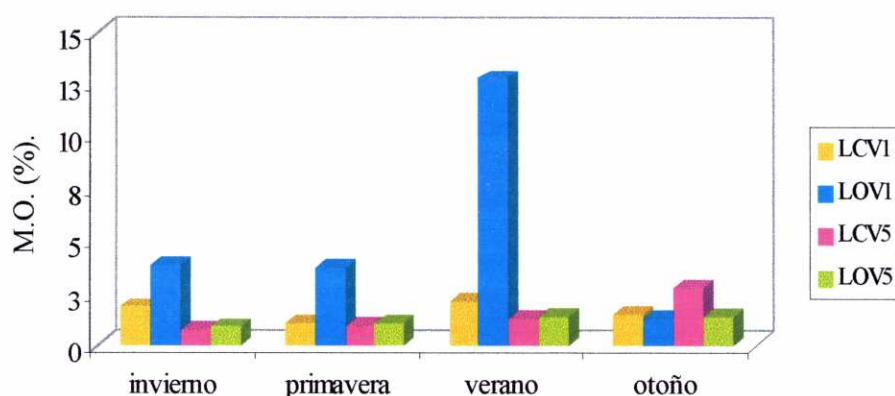


**Figura 144.** Variación estacional de la materia orgánica (%) en las muestras de sedimentos de la marisma del río Xubia.

La variación estacional muestra en LOF5 el máximo valor medio de materia orgánica en invierno (Fig. 144), en LOF4 y LOF1 el aumento tiene lugar en verano y en LCF4 en otoño.

Los sedimentos procedentes de la marisma formada por el río Ferrerías tienen un contenido en materia orgánica bajo, el contenido medio no alcanza el 2%, excepto LOV1 que llega a 3%. (Tabla 124, Anexo I)

La variación estacional pone de manifiesto la ausencia de variación a lo largo del año en la muestra LOV5, un ligero aumento en verano en LCV5 y LCV1, las dos situadas en el centro de la marisma, mientras que LOV1 presenta sus valores máximos en invierno (Fig. 145).



**Figura 145.** Variación estacional de la materia orgánica (%) de las muestras de sedimentos de la marisma del río Ferrerías.

En esta marisma el contenido de materia orgánica está correlacionado negativamente con el pH, el aumento de materia orgánica en los sedimentos va asociado a un aumento de acidez. También existe correlación pero positiva entre la materia orgánica y el contenido total de nitrógeno, esto coincide con los sedimentos de la otra marisma estudiada, que sugiere el origen orgánico mayoritario del nitrógeno. El análisis de la varianza confirma la diferencia significativa entre el contenido de materia orgánica de la muestra LOV1 y las restantes (III.5.1., Anexo III).

Las diferencias entre los sedimentos de las dos marismas con respecto a la concentración de materia orgánica se pone de manifiesto en la tabla 20, donde se

relacionan los valores medios de M.O. de cada muestra; además el análisis de varianza (III.8., Anexo III) confirma esas diferencias significativas entra las dos marisma. En la marisma del río Xubia los contenidos medios de M.O. varían entre 3,8 y 7,4% mientras que en la del río Ferrerías están entre 1,3 y 3,1%.

Destaca el bajo contenido de materia orgánica en los sedimentos de las dos marismas. La comparación con datos procedentes de sedimentos de estuario de otras zonas de Galicia (Barreiro, 1991), pone de manifiesto que frente a porcentajes superiores a 7 en todos los casos, en los sedimentos estudiados solo la muestra LOF5 alcanza este valor.

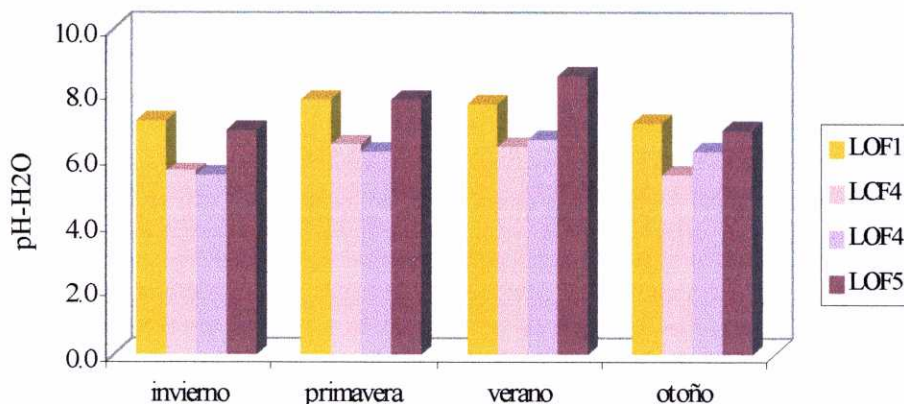
**Tabla 20.** Valores medios de pH, materia orgánica (%), nitrógeno (%), fósforo asimilable (mg. kg<sup>-1</sup>) y C.I.C. (cmol(+)·kg<sup>-1</sup>) en sedimentos de las marismas de los ríos Xubia y Ferrerías.

	Xubia				
	pH	M.O. %	N %	P mg.kg <sup>-1</sup>	C.I.C. cmol(+)·kg <sup>-1</sup>
<b>LOF1</b>	7,44	4,61	0,22	22,00	6,68
<b>LOF5</b>	7,52	7,40	0,29	8,00	8,34
<b>LCF4</b>	6,04	3,77	0,17	20,66	4,46
<b>LOF4</b>	6,12	5,45	0,22	26,50	3,50
	Ferrerías				
	pH	M.O. %	N %	P mg.kg <sup>-1</sup>	C.I.C. cmol(+)·kg <sup>-1</sup>
<b>LCV1</b>	8,36	1,66	0,05	12,50	9,30
<b>LOV1</b>	8,25	3,12	0,18	19,58	9,17
<b>LCV5</b>	8,67	1,58	0,05	5,00	9,47
<b>LOV5</b>	8,61	1,31	0,05	5,18	8,00

En ningún caso se establece relación entre el contenido de arcilla y el de materia orgánica en los sedimentos estudiados, probablemente debido al bajo porcentaje de arcilla (Tablas 37 y 38, Anexo I) en todas las muestras, ya que las texturas arenosas no favorecen la incorporación de la materia orgánica al sedimento, como fue comprobado por varios autores (Sager y Puckso, 1990 y Sundby et al., 1992), los cuales indican que el contenido de materia orgánica en el sedimento aumenta al disminuir el tamaño de grano.

### III.5.3. Acidez –Basicidad.

El pH de los sedimentos muestreados de la marisma del Xubia (Figura 146) es superior a 6 en todos los casos; es la muestra LOV5 la que presenta un valor ligeramente superior (7,5). El análisis de la varianza pone de manifiesto diferencias significativas entre la muestra LOV5 y LOF1 con LCF4 y LOF4 (III.8., Anexo III)



**Figura 146.** Variación estacional del pH de las muestras de sedimentos de la marisma del río Xubia.

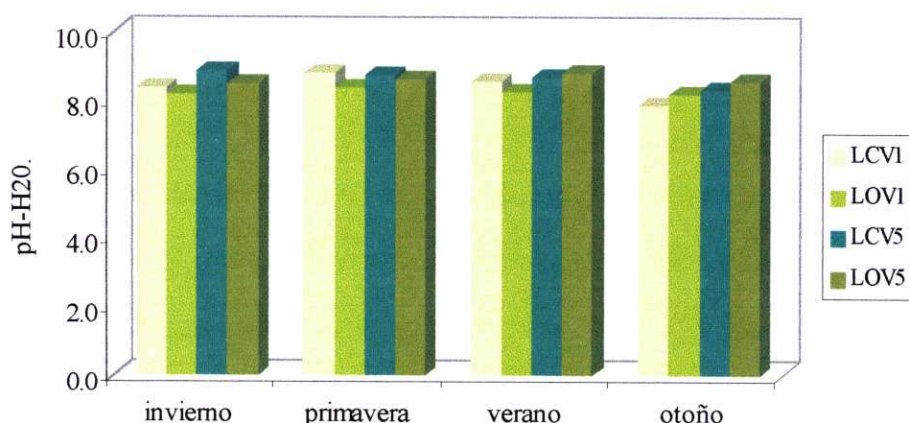
Existe correlación positiva significativa entre pH y la capacidad de intercambio catiónico, así como con el Ca intercambio (III.5.1., Anexo III).

De las correlaciones encontradas entre pH y contenido metálico (III.5., Anexo III) solo es positiva significativa la que presenta con el contenido de Cu total, ya que al aumentar el pH disminuye la movilidad de este elemento y por lo tanto aumenta su contenido total.

En la marisma del río Ferrerías los sedimentos tienen un pH claramente básico con valores superiores a 8 (Figura 147) en todos los casos y sin apenas variación entre las distintas muestras. Solamente LOV5 y LCV5 son significativamente diferentes de LOV1 (Tablas 151, 144 y 123, Anexo I).

El análisis de la varianza pone de manifiesto diferencias significativas de pH entre las dos marismas (III.8., Anexo III).





**Figura 147.** Variación estacional del pH de las muestras de sedimentos de la marisma del río Ferrerías.

#### III.5.4. Capacidad de Intercambio Catiónico.

La mayor parte de los sedimentos presentan en su composición materiales que poseen una elevada superficie específica, particularmente minerales de arcilla y sustancias orgánicas, estos son capaces de adsorber cationes desde la solución.

Por ello, todos los materiales de grano fino con gran superficie específica son capaces de acumular iones metálicos.

El valor del pH puede influir en el proceso de adsorción de metales, los  $H_3O^+$  compiten con los cationes metálicos por lugares de intercambio, los cationes metálicos son completamente liberados en condiciones de extrema acidez.

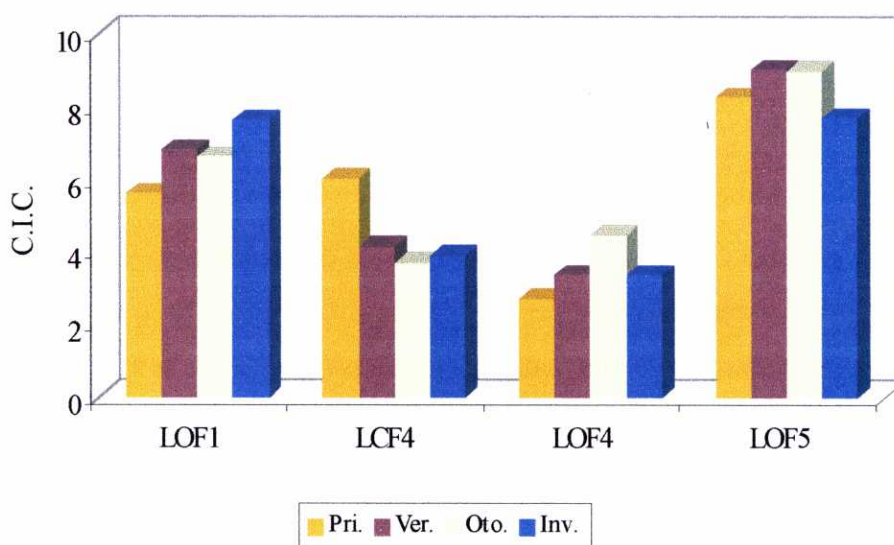
Los sedimentos objeto de estudio, se caracterizan por tener un porcentaje de partículas finas y en concreto de arcilla muy bajo, la mayoría de las muestras tienen textura arenosa (Tablas 37 y 38, Anexo I). El contenido de materia orgánica y por lo tanto de coloides orgánicos, también es muy bajo en los sedimentos procedentes de las dos marismas. Todo esto hace suponer que la capacidad de intercambio catiónico será muy baja, y así lo ponen de manifiesto los datos de las tablas 49, 70, 77, 91, 119, 126, 147 y 154, del Anexo I.

En la marisma del Xubia los valores medios de la C.I.C. no superan el valor de  $8,3 \text{ cmol}_{(+)}. \text{ kg}^{-1}$  en ningún caso, es la muestra LOF5 la que tiene el valor más elevado y la LOF4 el valor más bajo ( $3,5 \text{ cmol}_{(+)}. \text{ kg}^{-1}$ ). El análisis de la varianza pone de manifiesto diferencias significativas entre estas dos muestras (III.8., Anexo III).

La capacidad de intercambio catiónico en estos sedimentos está correlacionada positivamente con el contenido total de algunos metales como Cu, Zn y Pb, lo que indica que estos elementos se encuentran principalmente retenidos en las redes de intercambio.

También existe correlación positiva significativa entre la C.I.C. y el pH, como cabría esperar, a pHs elevados dominan las cargas negativas en los coloides del suelo y por lo tanto aumenta la C.I.C.

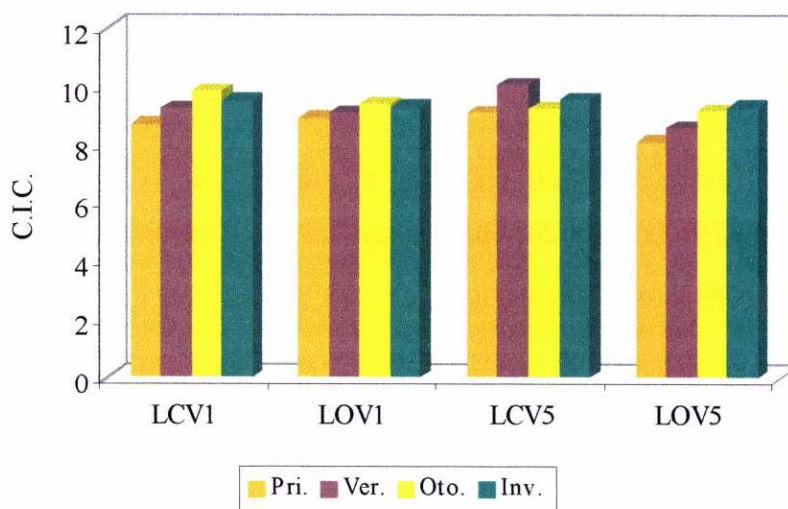
En la marisma del río Ferrerías el valor más elevado es de  $9,47 \text{ cmol}_{(+)}. \text{ kg}^{-1}$  correspondiente a la muestra LCV5 y el más bajo  $8 \text{ cmol}_{(+)}. \text{ kg}^{-1}$  de la muestra LOV5. Existen diferencias significativas entre la muestra LCV5 y las LOV1- LCV1; también existen diferencias entra la LOV5 y la LCV1.



**Figura 148.** Variación estacional de la capacidad de intercambio catiónico ( $\text{cmol}_{(+)}. \text{ kg}^{-1}$ ) de las muestras de los sedimentos de la marisma del río Xubia.



La variación de la C.I.C. a lo largo de los doce meses de muestreo es distinta en cada muestra recogida en la marisma del Xubia. La muestra LOF5 presenta su valor máximo en verano, aunque esta variación es poco significativa. Los sedimentos de la LOF4 sufren un ligero aumento en su capacidad de intercambio catiónico en otoño, y las muestras LOF1 y LCF4 los valores máximos tienen lugar en invierno y primavera respectivamente (Fig. 148)



**Figura 149.** Variación estacional de la capacidad de intercambio catiónico ( $\text{cmol}_{(+)}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) de las muestras de sedimentos de la marisma del río Ferrerías.

En los sedimentos recogidos en la marisma del Ferrerías la variación a lo largo del año, también es poco evidente, en las muestras LOV1 y LCV1 la C.I.C. aumenta en otoño, mientras que en la LCV5 en verano y la LOV5 en invierno (Fig. 149).

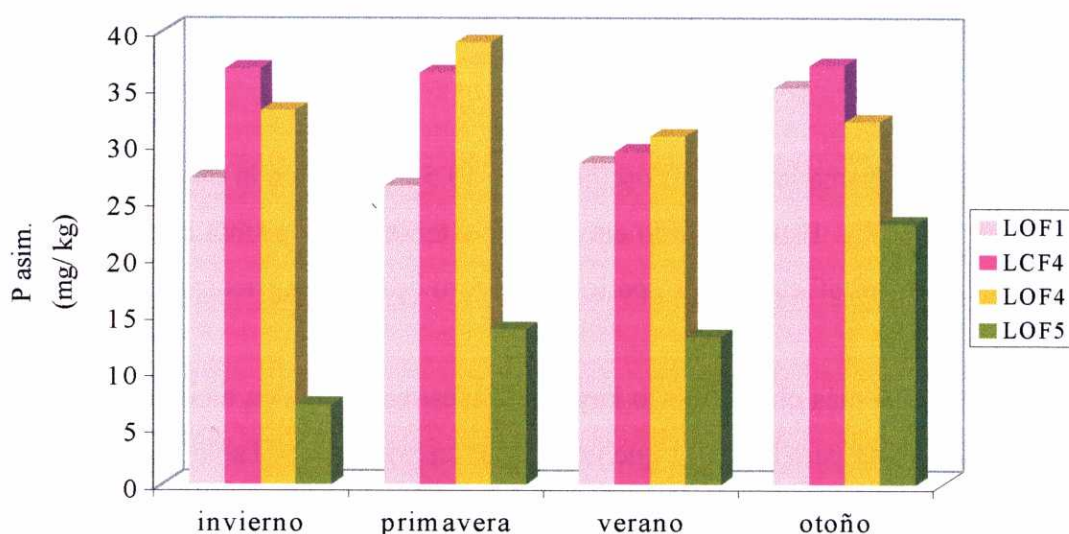
El análisis de la varianza pone de manifiesto diferencias significativas entre la capacidad de intercambio catiónico de las dos marismas, debido a que es ligeramente superior en los sedimentos de la marisma del Ferrerías (III. 8., Anexo III)

### III.5.5. Fósforo asimilable.

La principal fuente antrópica de fósforo en los sedimentos es a través de residuos agrícolas y domésticos (Meybeck, 1982; Pérez et al., 1987); con los primeros a partir de

fertilizantes fosfatados y con los segundos mediante polifosfatos que componen los detergentes, por ello su distribución responde normalmente a estos aportes.

El contenido de fósforo asimilable de los sedimentos de la marisma del río Xubia oscila entre 26,6 mg. kg<sup>-1</sup> correspondiente a la muestra LOF4, la más próxima a la desembocadura del río, por lo tanto la más afectada por los aportes de origen agrícola que arrastran las aguas; y 8 mg. kg<sup>-1</sup> correspondiente a LOF5, esta muestra es la que presenta mayores contenidos de metales contaminantes que provienen de efluentes industriales, estos bajos contenidos de fósforo ponen de manifiesto el distinto origen de estos aportes (Figura 150). El análisis de la varianza pone de manifiesto diferencias significativas entre esta muestra LOF5 y las otras situadas en esta marisma (III.8., Anexo III).

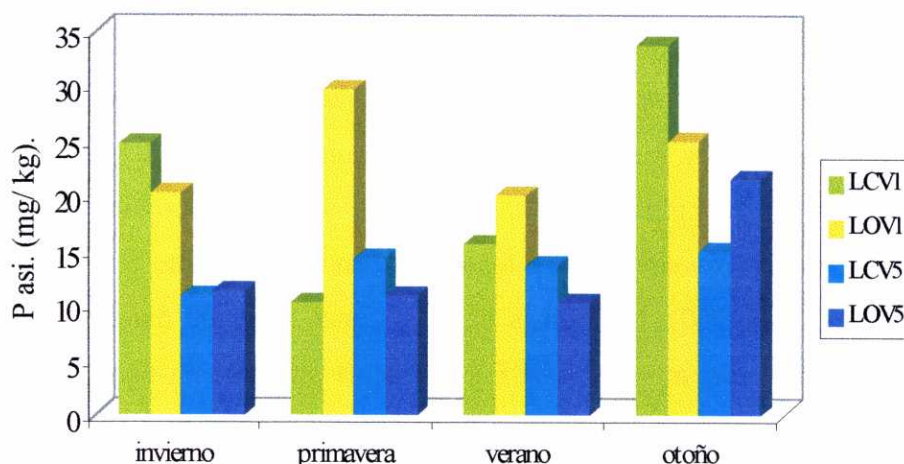


**Figura 150.** Variación estacional del fósforo asimilable (mg. kg<sup>-1</sup>) de las muestras de sedimentos de la marisma del río Xubia.

El pH de estos sedimentos entre 6,1 y 7,4 favorece la presencia de formas de fósforo asimilable (máxima disponibilidad a pH 6,5).

Los valores mayores que se alcanzan a lo largo del año son en primavera en la muestra LOF4 (39 mg. kg<sup>-1</sup>), en invierno-primavera (36,6 mg.kg<sup>-1</sup>) la LCF4, y en otoño la LOF5 y LOF1 (23 y 35 mg. kg<sup>-1</sup>, respectivamente). (Tablas 75, 68 y 47, Anexo I).

En la marisma del río Ferrerías los sedimentos presentan unos contenidos de fósforo asimilable (Figura 151) más bajos que en el caso anterior, el análisis de la varianza muestra diferencias significativas entre las dos marismas.



**Figura 151.** Variación estacional del fósforo asimilable ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ) de las muestras de sedimentos de la marisma del río Ferrerías.

En esta marisma los valores oscilan entre  $19,5 \text{ mg. kg}^{-1}$  en la muestra LOV1 y  $5 \text{ mg. kg}^{-1}$  en la LCV5. Este resultado era esperable teniendo en cuenta que las aguas de este río están menos afectadas por aportes de fósforo de origen agrícola y doméstico.

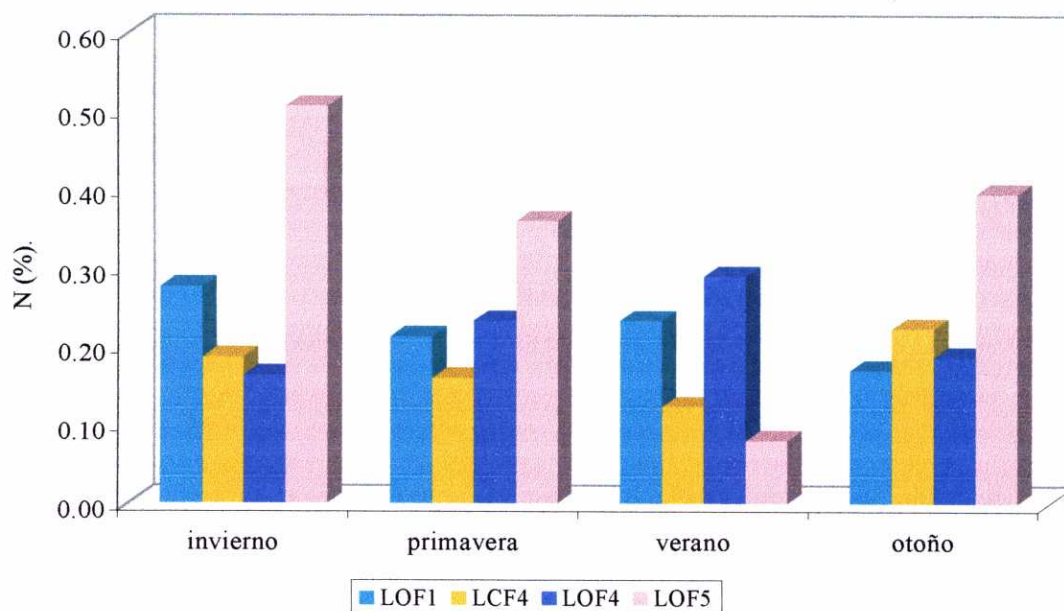
Los valores más elevados a lo largo del muestreo coinciden en otoño para todas las muestras excepto para la LOV1 que tiene lugar en primavera. (Tabla 124, Anexo I)

### III. 5.6. Nitrógeno.

La mayor cantidad de nitrógeno de origen antrópico que puede llegar a los sedimentos es a partir de efluentes agrícolas, sobre todo de fertilizantes nitrogenados; aunque los residuos de alcantarillado también aportan este elemento, pero fundamentalmente en forma amoniacal que es susceptible de volatilizarse en gran parte. La tabla 20 muestra las concentraciones medias para las muestras recogidas en las dos marismas. El análisis de la varianza pone de manifiesto diferencias significativas entre las dos zonas de estudio (III.8., Anexo III).



Los contenidos de nitrógeno son bajos en todas las muestras, correspondiendo los valores más elevados, en la marisma del Xubia (Figura 152), a la muestra LOF5 (0,29%) afectada por los aportes contaminantes de un basurero próximo, no parece tener aportes agrícolas arrastrados por las aguas del Xubia, ya que la muestra LCF4 presenta el contenido más bajo (0,17%) y es la más próxima a la desembocadura del río. La muestra LOF1 con un contenido de 0,22%, también puede verse afectada por los aportes de un basurero próximo.



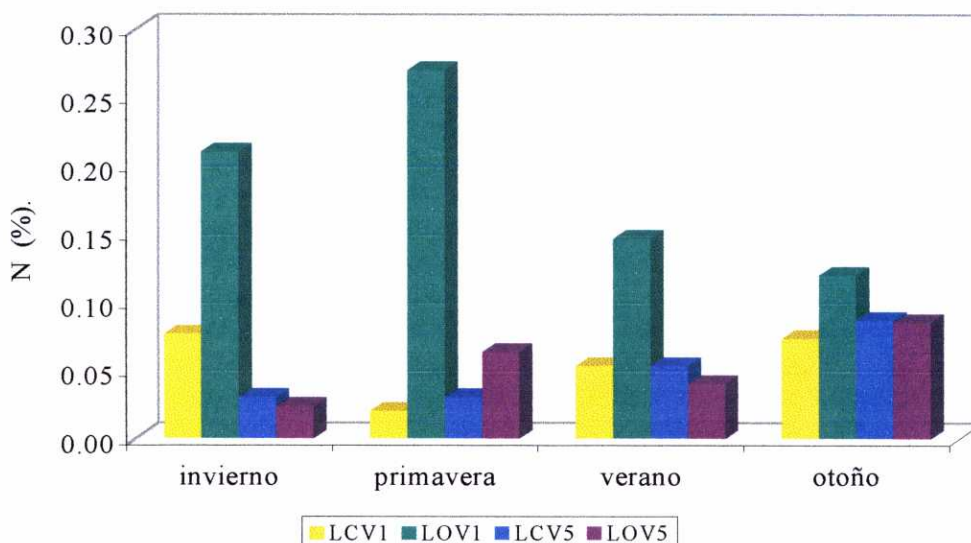
**Figura 152.** Variación estacional del nitrógeno total (%) de las muestras de sedimentos de la marisma del río Xubia.

El análisis de la varianza pone de manifiesto diferencias significativas en el contenido de este elemento entre la muestra LOF5 y las restantes (III.8., Anexo III).

En la marisma formada por el río Ferrerías los sedimentos presentan contenidos de nitrógeno extremadamente bajos, todas las muestras tienen un 0,05% de este elemento, excepto la LOV1 situada en un antiguo varadero, alcanza el valor de 0,18%, esta muestra presenta diferencias significativas con las otras situadas en esta marisma.

La existencia de correlación positiva entre el contenido de nitrógeno y el de materia orgánica, sugiere que el principal origen de este elemento es orgánico, además,

en las dos marismas coinciden los sedimentos con mayor contenido de estos dos parámetros (III.5.1., Anexo III).



**Figura 153.** Variación estacional del nitrógeno total (%) de las muestras de sedimentos de la marisma del río Ferrerías.

La variación del contenido de nitrógeno a lo largo del año es diferente para cada muestra (Figuras 152 y 153), teniendo en cuenta los bajos contenidos de este elemento las variaciones no son significativas.

### III.5.7. Contenido de metales.

Las fuertes interacciones de productos contaminantes (como los metales pesados) con el material particulado hace que su comportamiento en marismas y estuarios venga regulado por las concentraciones del material en suspensión (Presley et al, 1980; Förstner 1989), de tal modo que la mayor parte de los metales transportados en sistemas acuáticos “naturales” se fija rápidamente sobre el material sólido (Förstner y Wittman, 1981). La unión con el material particulado llevará en ultimo caso, a la incorporación de los elementos traza en el sedimento. Por ello los sedimentos son un almacén altamente concentrado de metales traza con concentraciones en algunos casos varios ordenes de magnitud superiores a la de las aguas adyacentes (Tessier y Campbell, 1988).

## Cobre.

En las tablas 50, 51, 71, 72, 78, 79, 92, 93, 120, 121, 127, 128, 148, 149, 155 y 156 del Anexo I, figuran los contenidos de Cu asimilable y total de todas las muestras de sedimentos recogidas en la marisma del río Xubia. Una vez examinados los resultados destaca el punto de muestreo LOF5, este sedimento está directamente afectado por los vertidos de una industria metalúrgica situada en su proximidad. Sin embargo, el efecto aunque localmente importante parece tener mínima repercusión espacial pues las estaciones adyacentes no se distinguen de las más alejadas. La diferencia significativa entre el contenido medio de cobre total y asimilable, que el análisis de varianza pone de manifiesto, entre esta muestra y las restantes recogidas en la marisma corrobora el origen antrópico de este elemento.

Cabe destacar la correlación positiva y altamente significativa entre el contenido total de cobre y de hierro en esta muestra, esto sugiere la coprecipitación de Cu con este elemento en forma de óxidos, provocando la retención de parte del cobre en los sedimentos.

La comparación entre los resultados obtenidos y los correspondientes a otras zonas consideradas limpias por su entorno y localización como Miño, Ribadeo y Noia (valores medios entorno a 25,30 y 45 mg. kg<sup>-1</sup> respectivamente) (Barreiro, 1991), sugiere la existencia de valores de Cu total en la marisma del Xubia con ciertas alteraciones.

La distribución del contenido de este elemento a lo largo de los doce meses de estudio pone de manifiesto que en la muestra LOF5 el contenido medio total es máximo en verano y el de cobre asimilable en otoño (12 mg. kg<sup>-1</sup>) (Figuras 157 A y B).

La concentración máxima del verano coincide con un aumento del pH, el cual alcanza un valor en torno a 8, estas condiciones básicas favorecen la retención de este elemento ya que disminuye el contenido de formas móviles.



La variación estacional del contenido de este elemento no es uniforme en todas las muestras de la marisma. La muestra LOF4, situada próxima a la LOF5, presenta el máximo de Cu total ( $70 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) también en verano, mientras que la LOF1 y LCF4 es en invierno cuando los contenidos son máximos tanto de Cu total como de formas asimilables (Figuras 154 a 157).

A partir de los valores medios del contenido total y asimilable de Cu se puede destacar la existencia de correlación positiva muy significativa entre el contenido total de este elemento y el de materia orgánica, esto coincide con los resultados de otros trabajos (Real et al., 1990). También existe correlación positiva altamente significativa entre el contenido total de Cu y de Mn, Zn y Pb. Este resultado sugiere una posible coprecipitación del Cu con el Mn en forma de óxidos, lo que implica retención y aumento del Cu total; la correlación con Zn y Pb sugiere un mismo origen antrópico.

El contenido medio de Cu asimilable está correlacionado positivamente con los contenidos asimilables de estos mismos elementos y con el del Fe.

Los sedimentos de la marisma del río Ferrerías presentan un contenido medio de cobre menor que los de las muestras de la marisma del Xubia, tal como cabría esperar de una zona poco o nada afectada por la acción antrópica (Tabla 21).

La muestra LOV5 presenta el contenido más elevado de Cu total (Tabla.156, Anexo I) y la muestra LOV1 la que tiene mas cobre en forma asimilable (Tabla.127, Anexo I).

Los resultados obtenidos son comparables con los correspondientes a sedimentos de zonas consideradas limpias (Real et al., 1990), excepto la muestra LCV5.

La variación estacional es bastante similar en todas las muestras, es en primavera cuando se alcanzan los máximos valores de este elemento, tanto total como asimilable, excepto la muestra LOV5, que lo hace en verano. El pH superior a 8 en todos los sedimentos muestreados favorece la presencia de formas no móviles de este elemento.

Los bajos contenidos de este elemento, entre otras razones, son debidos a la textura del sedimento, en general arenosa y con muy baja proporción de elementos finos, así como por el bajo contenido de coloides orgánicos. Estas características contribuyen a que tenga lugar una muy escasa retención de los elementos metálicos en la superficie de los coloides.

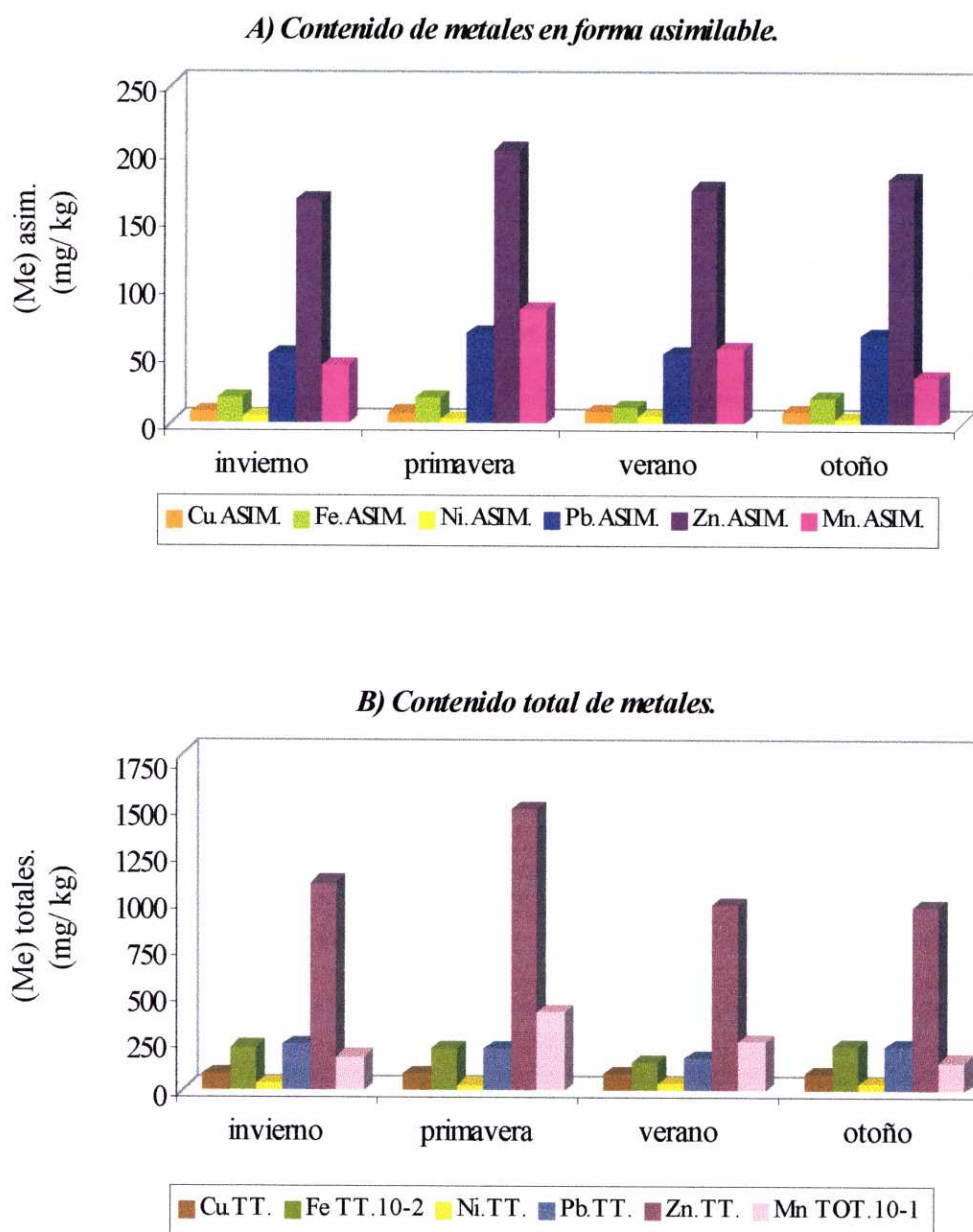
**Tabla 21.** Contenido total medio de Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, y Mn ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ) en sedimentos de las marismas de los ríos Xubia y Ferrerías.

	LOF1	LCF4	LOF4	LOF5	LCV1	LOV1	LCV5	LOV1
<b>Cu</b>	9,4	56,5	62,50	341,9	34,32	42,0	141,7	42,0
<b>Fe</b>	21050,0	18900,0	17550,0	220840,0	56360,0	35000,0	33060,0	35000,0
<b>Ni</b>	34,5	47,6	29,56	145,6	143,80	102,7	172,8	102,7
<b>Pb</b>	260,4	108,8	51,43	1861,1	131,20	95,7	169,5	95,8
<b>Zn</b>	1231,3	150,6	152,91	2677,7	76,667	203,3	113,3	203,3
<b>Mn</b>	25373,0	15155,0	20608,0	47997,0	12612,0	9842,0	6210,0	9814,0

### **Hierro.**

Como puede apreciarse en la Tabla 93 del Anexo I, es la muestra LOF5, la que recibe mayor carga contaminante a partir de efluentes industriales, la que presenta mayores contenidos de Fe, aunque este elemento suele ser de origen litogénico, en este caso parece existir también un origen antrópico, como se deduce del análisis de la varianza mostrando diferencias significativas entre esta muestra y las restantes.

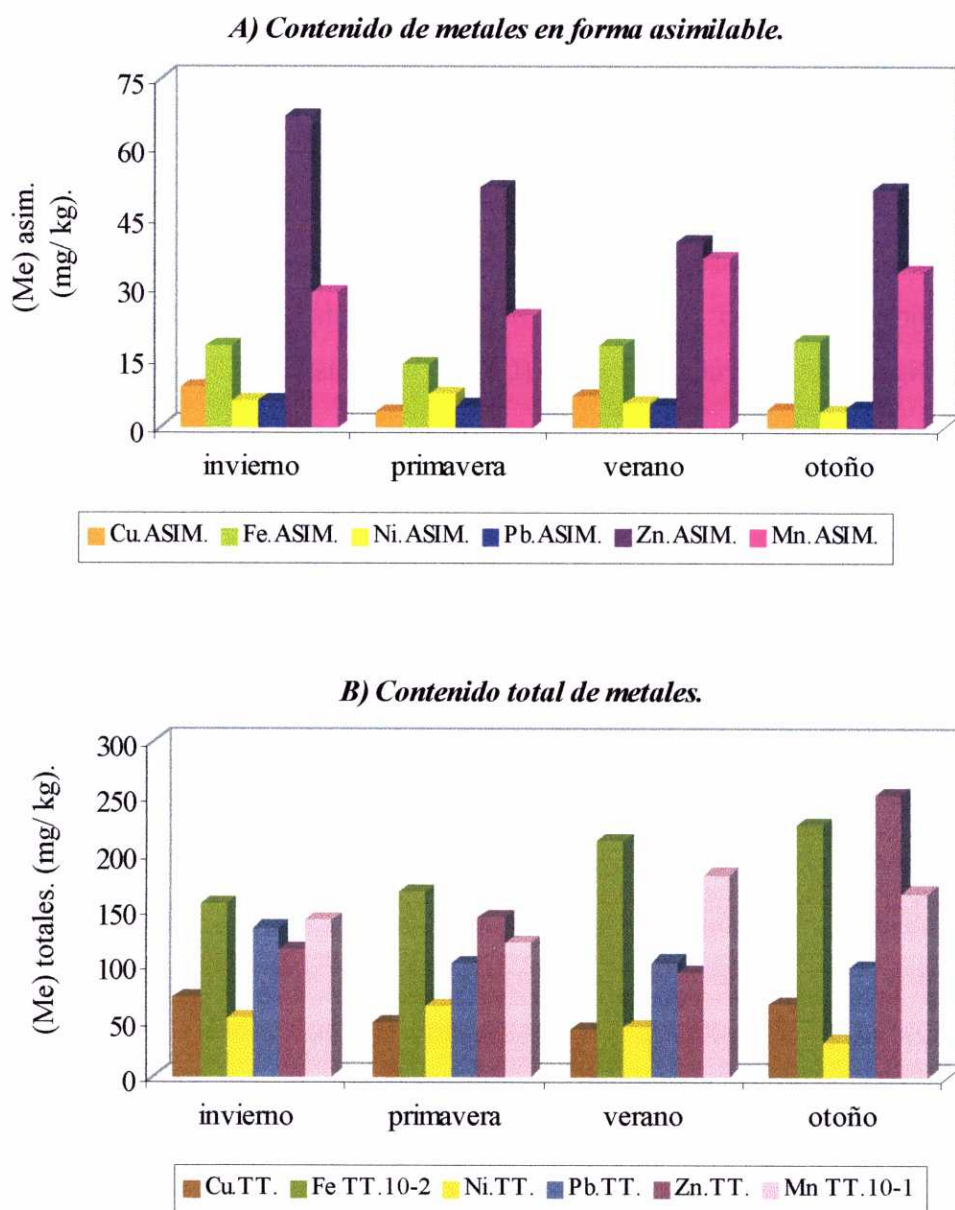
El hierro tiende a coprecipitar con algunos elementos como lo pone de manifiesto el estudio de las correlaciones, destaca la correlación positiva con el Cu y con Pb. Los óxidos de Fe son un sumidero importante de metales en sistemas acuáticos, incluso en pequeñas concentraciones pueden tener gran influencia sobre el reparto metálico, en base a mecanismos de coprecipitación y adsorción (Förstner y Wittman, 1981; Tessier et al. 1982; Shimmield y Pedersen, 1990).



**Figura 154.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra LOF1, marisma del río Xubia.

La variación estacional muestra un incremento de Fe total y asimilable en otoño en todas las muestras, excepto en la LCF4, la cual alcanza valores máximos de este elemento en verano (Figura 155 A y B).

Existen diferencias significativas entre los sedimentos de las dos marismas con respecto al contenido total y asimilable de Fe.



**Figura 155.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra LCF4, marisma del río Xubia.

En Villarube es la muestra LCV1 la que tiene mayor contenido de hierro total ( $56360 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) y asimilable (Tablas 121 y 120, Anexo I), existiendo diferencias significativas entre esta muestra y las restantes de la marisma.

Las muestras LCV1 y LOV1 alcanzan los niveles más elevados de Fe en otoño, mientras que LCV5 en primavera y LOV5 en verano (Figuras 158, 159, 160 y 161).

El análisis estadístico pone de manifiesto la existencia de correlación positiva y significativa entre el contenido de Fe y Mn total, esto sugiere el origen litogénico de ambos elementos en los sedimentos de esta marisma.

La baja y poco variable disponibilidad de hierro en los sedimentos de las dos marismas podría ser una evidencia de que su concentración no está artificialmente alterada, bajo el supuesto de que las fracciones contaminantes suelen estar más débilmente ligadas al material particulado (Chester y Voutsinou, 1981).

### **Manganeso.**

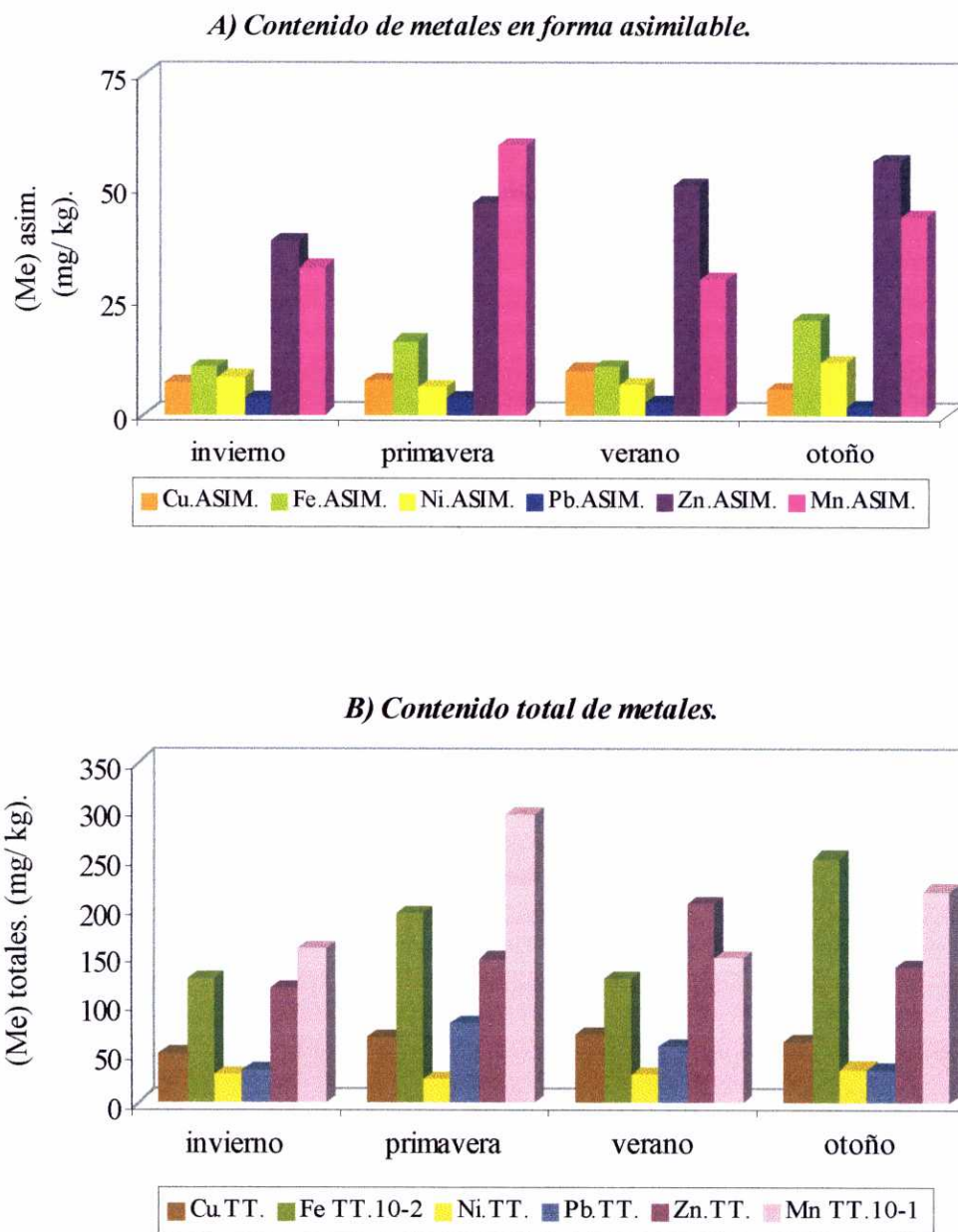
Coincidiendo con todos los metales analizados, es la muestra LOF5 la que presenta mayores concentraciones de Mn (Tabla. 93, Anexo I), no se apreciaron diferencias significativas entre las diferentes muestras, esto sugiere el doble origen, antrópico y litogénico, de este elemento.

La distribución temporal del contenido de Mn en los sedimentos de esta marisma, varía totalmente de unas muestras a otras; la LOF5 presenta el contenido de Mn total más elevado ( $63500 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) en invierno y de forma asimilable en otoño, las muestras LOF1 y LOF4 los máximos valores los alcanzan en primavera.

El análisis de la varianza pone de manifiesto diferencias significativas entre el contenido de Mn de las dos marismas (III.5., Anexo III).

La muestra LCV1, localizada en la marisma del Ferrerías, como ocurre con el Fe, es la que tiene mayor contenido de Mn, tanto total ( $12612,6 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) como asimilable (Tabla.121, Anexo I.).

A lo largo del año las muestras sufren un incremento de este elemento en otoño, excepto la LOV5 en la que ocurre en verano (Figura 161 A y B).

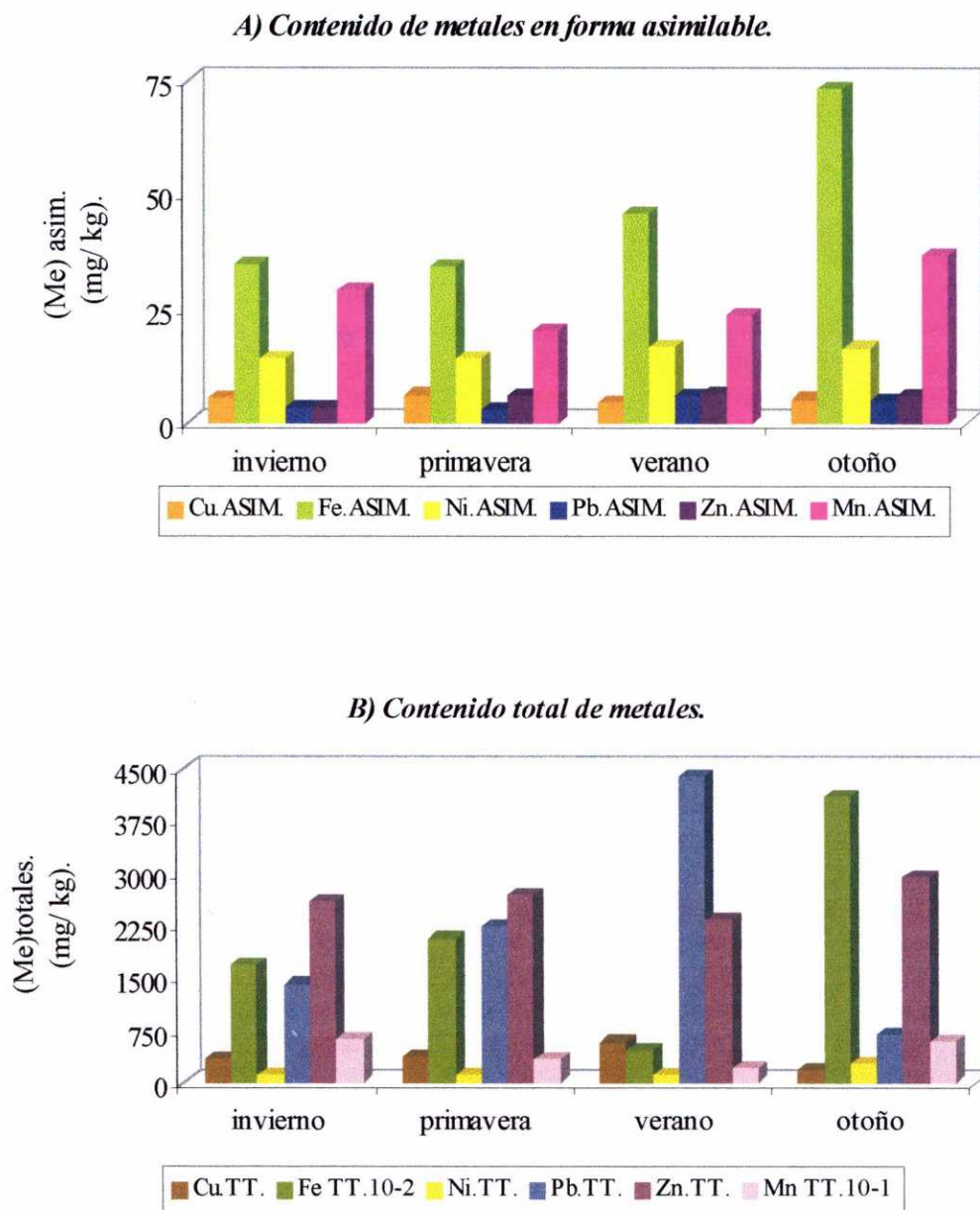


**Figura 156.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra LOF4, marisma del río Xubia.

Los óxidos hidratados de Mn, gracias al gran número de lugares de adsorción proporcionado por su estructura microcristalina, como ocurre en los óxidos hidratados de Fe, pueden llegar a ser responsables de un elevado porcentaje del contenido total de un elemento, y con frecuencia muestran gran selectividad por los metales traza (Borggaard, 1983; Campbell et al., 1988; McKenzie, 1980). Los resultados obtenidos para los sedimentos muestreados ponen de manifiesto la existencia de correlación

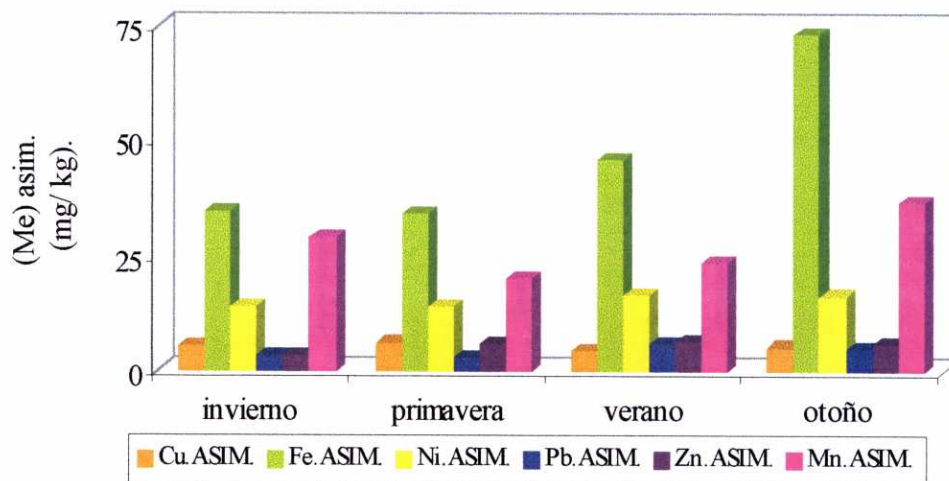


positiva significativa entre el contenido total de Mn y el de Cu y Ni, esto sugiere que parte de dichos elementos está coprecipitada con el Mn.

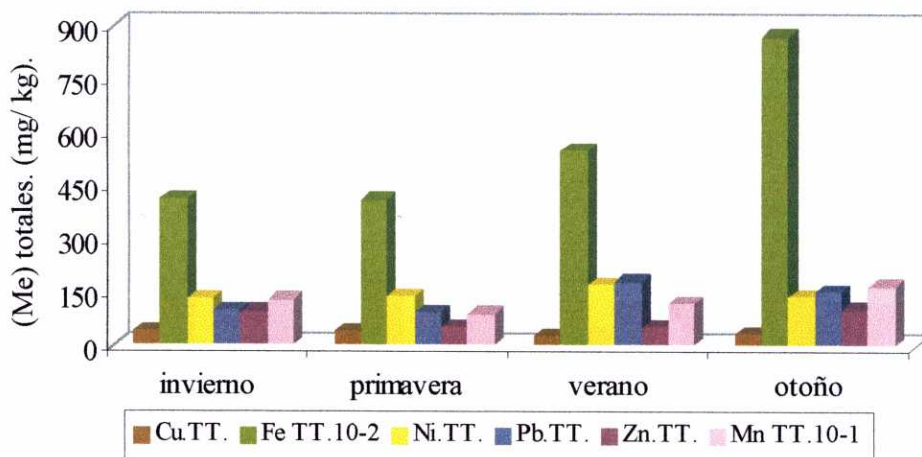


**Figura 157.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra LOF5, marisma del río Xubia.

**A) Contenido de metales en forma asimilable.**

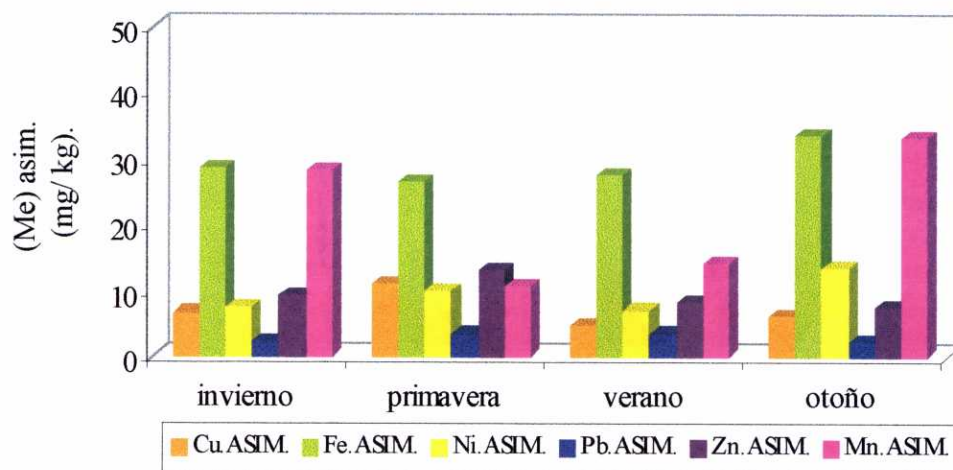


**B) Contenido total de metales.**

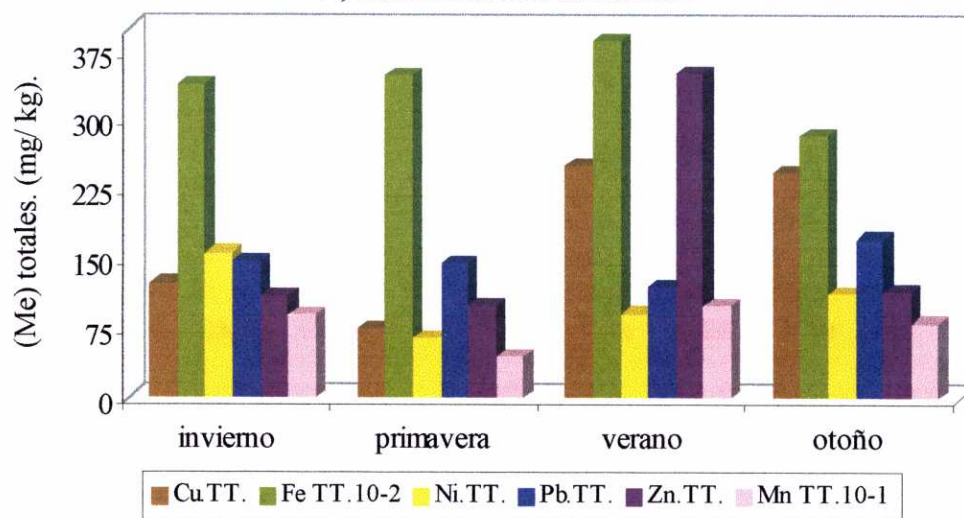


**Figura 158.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra LCV1, marisma del río Ferrerías.

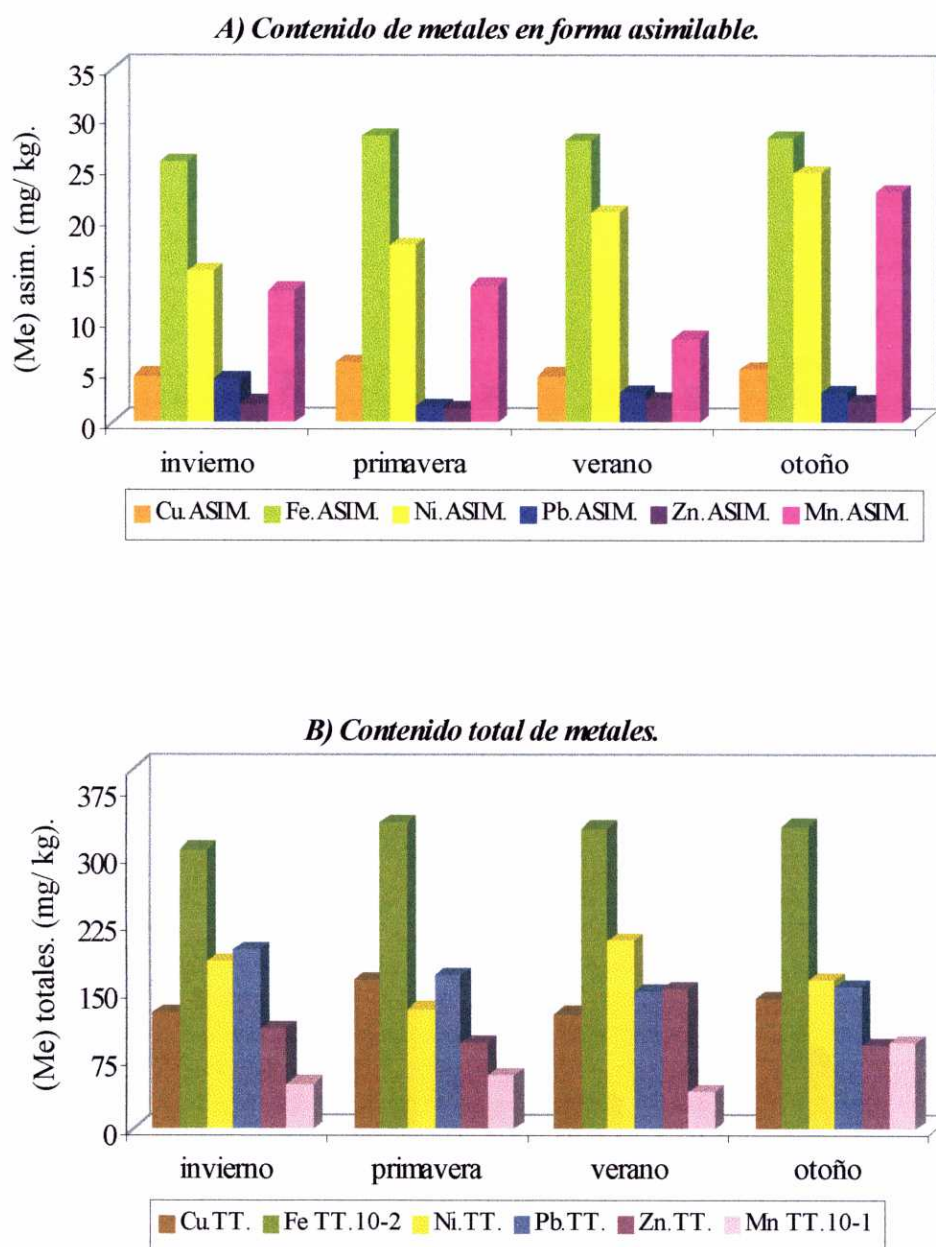
**A) Contenido de metales en forma asimilable.**



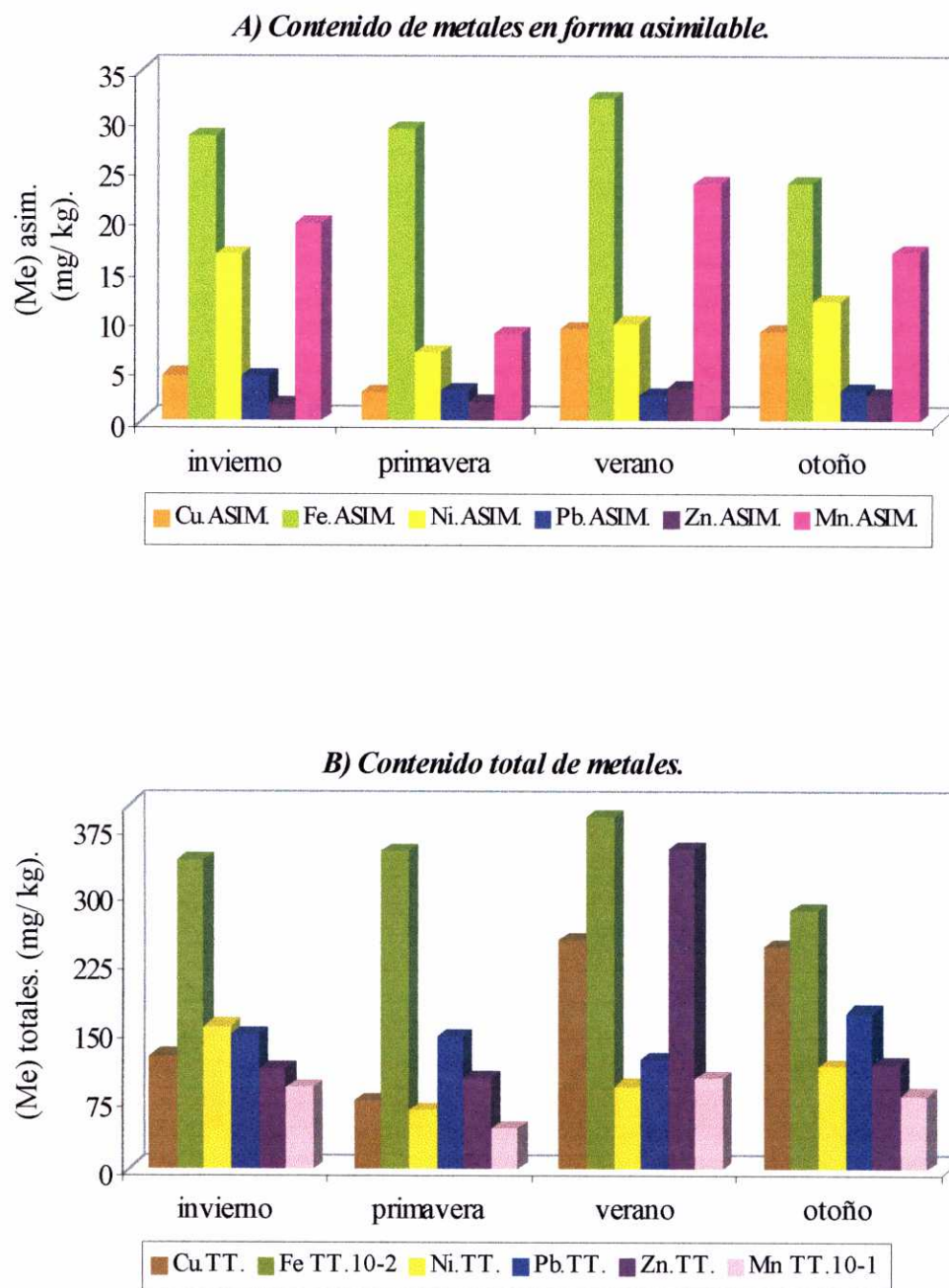
**B) Contenido total de metales.**



**Figura 159.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra LOV1, marisma del río Ferrerías.



**Figura 160.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra LCV5, marisma del río Ferrerías.



**Figura 161.** Variación estacional del contenido de metales ( $\text{mg. kg}^{-1}$ ), total y en forma asimilable. Muestra LOV5, marisma del río Ferrerías.

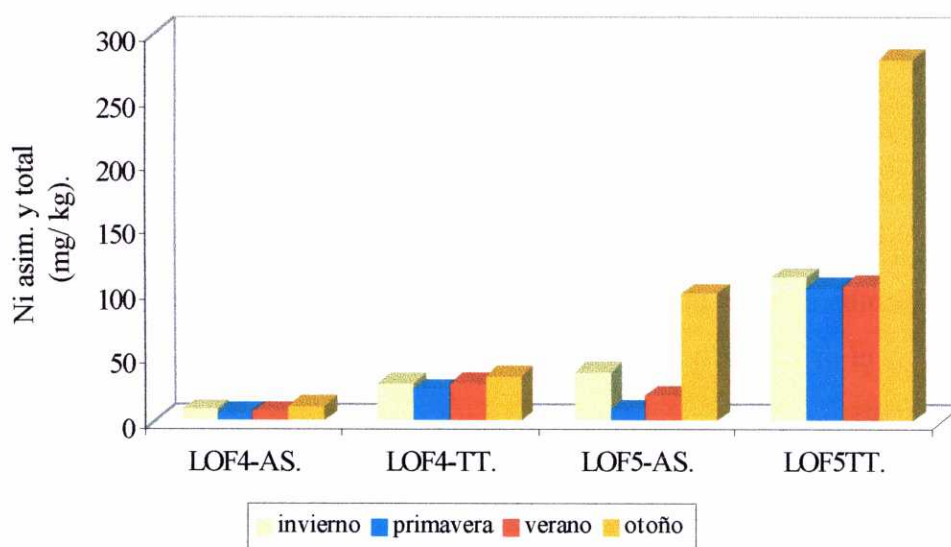


## Níquel.

Los valores más elevados corresponden a la muestra situada en las proximidades de una industria metalúrgica (LOF5), tanto de Ni total como de asimilable (Tabla 93, Anexo I). El origen de este elemento en los sedimentos de esta marisma es fundamentalmente antrópico y, la correlación positiva con el contenido de cobre lo confirma.

La coprecipitación entre Mn y Ni, se deduce de la correlación positiva entre los contenidos totales de ambos elementos.

Los meses de otoño en la muestra LOF5 presentan los valores más elevados de Ni total y asimilable de toda la marisma, alcanzan valores de 281 y 99 mg. kg<sup>-1</sup> respectivamente. También la muestra LOF4, próxima a la anterior, presenta sus valores máximos en estos meses, como ocurre con otros metales (Fig. 162).



**Figura 162.** Variación estacional del contenido de níquel asimilable y total (mg. kg<sup>-1</sup>) en las muestras de sedimentos LOF4 y LOF5 de la marisma del río Xubia.

Sin embargo la muestra LCF4, es en primavera cuando tiene mayor contenido de este elemento y la LOF1 en invierno con valores medio de 40 y 5 mg. kg<sup>-1</sup> para Ni total y asimilable. Los valores más elevados de Ni total en esta muestra coinciden con



valores de pH superiores a 7, lo que implica unas condiciones que no favorecen la movilidad este elemento.

En la marisma del río Ferrerías es la muestra LCV5 la que tiene mayor contenido de Ni total (172,85 mg. kg<sup>-1</sup>) y asimilable (19,525 mg. kg<sup>-1</sup>).

### **Plomo.**

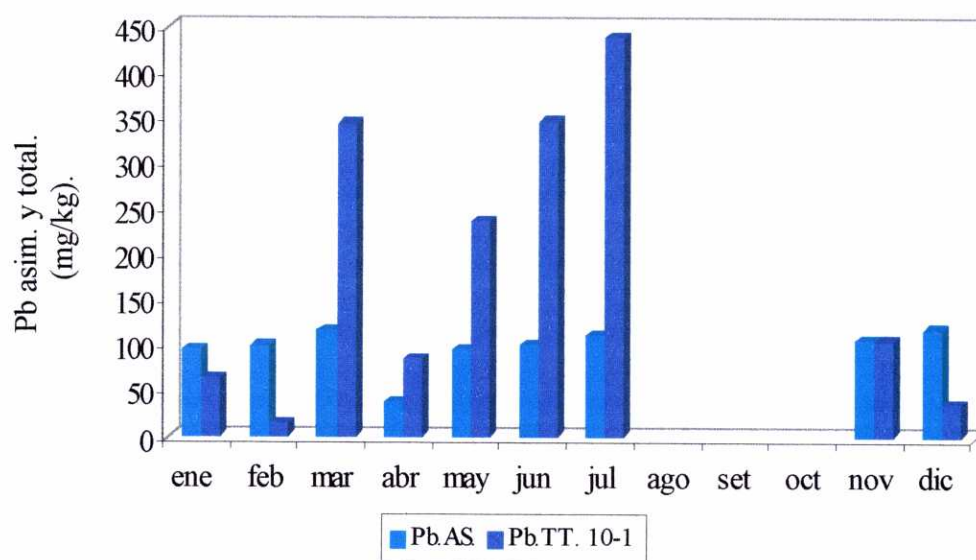
Este elemento se libera con facilidad durante la meteorización y es transportado en forma de compuestos solubles estables. En el agua de mar el Pb precipita como sulfuro en sedimentos ricos en materia orgánica siendo adsorbido y concentrado en hidrolizados y oxidados.

Al llevar a cabo la determinación del contenido de plomo en las muestras localizadas en la marisma del río Xubia se aprecia que es la muestra LOF5 la que tiene mayores concentraciones de plomo total y asimilable (Tabla 93, Anexo I); el análisis de la varianza muestra diferencias significativas entre esta muestra y las otras recogidas en esta marisma. Al igual que en el caso del cobre, esto indica el origen principalmente antrópico de este elemento, al ser esta muestra la que recibe mayor volumen de vertidos industriales. También existe una correlación positiva significativa entre el contenido de este elemento y el de Cu y Zn, este hecho sugiere una misma fuente contaminante para los tres elementos.

Por el contrario no se encontró relación entre el contenido de este elemento y el de materia orgánica (Tablas 93 y 89, Anexo I).

La distribución temporal del contenido de plomo a lo largo del año de muestreo (Figura 163), pone de manifiesto un máximo de Pb total (4.400 mg. kg<sup>-1</sup>) en verano para la muestra LOF5 y, en otoño, del Pb asimilable (112 mg. kg<sup>-1</sup>) de la misma muestra.

para la muestra LOF5 y, en otoño, del Pb asimilable ( $112 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) de la misma muestra.



**Figura 163.** Variación del contenido de plomo asimilable y total  $\times 10^{-1} \text{ (mg. kg}^{-1}\text{)}$ , a lo largo del periodo de estudio. Muestra LOF5, marisma del río Xubia.

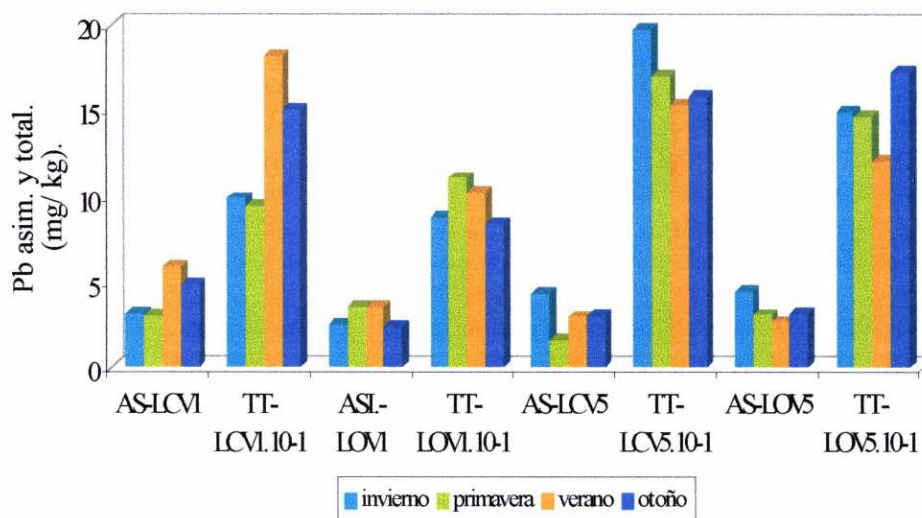
En verano el pH sufre un incremento hasta alcanzar valores próximos a 8 (Tabla 88, Anexo I), estas condiciones poco ácidas están relacionadas con la reducción de formas móviles de este elemento, por lo tanto menos pérdidas y mayor contenido total.

Las muestras LOF1 y LOF4 presentan los contenidos más elevados de Pb total y asimilable en invierno y primavera respectivamente; y la LCF4 situada en el centro de la marisma sufre un aumento de Pb los meses de verano.

El estudio estadístico pone de manifiesto una correlación positiva y significativa entre el contenido medio de Pb de los sedimentos de la marisma y el de Fe, como en el caso de otros elementos esto es debido a la posible coprecipitación de estos con el Fe, quedando retenidos y disminuyendo su movilidad. (III.8., Anexo III)

Como ocurre con el cobre, el análisis de la varianza pone de manifiesto diferencias significativas entre el contenido de Pb en las dos marismas.

La muestra LCV5 presenta el mayor contenido total de este elemento ( $169,555 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) y la muestra LCV1 el contenido más elevado en forma asimilable ( $4,225 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) (Tabla 149 y 121, Anexo I). El análisis de la varianza muestra diferencias significativas en el contenido de Pb total entre la muestra LCV5 y las otras recogidas en la marisma (III.5., Anexo III).



**Figura 164.** Variación estacional del contenido de plomo asimilable y total  $\times 10^{-1} \text{ (mg. kg}^{-1}\text{)}$ . Muestras LCV1, LOV1, LCV5 y LOV5 de la marisma del río Ferrerías.

La variación estacional (Figura 164) como ocurre para otros parámetros es irregular, los máximos tienen lugar en épocas diferentes para cada muestra, la LCV1 en verano, la LOV1 en primavera y la LOV5 en invierno.

## Zinc.

Las principales fuentes de Zn de origen antrópico son la industria metálica, sobre todo por su uso en aleaciones y fundiciones.

Durante su ciclo se disuelve como sulfato o cloruro y es arrastrado por las aguas. El Zn que permanece en el agua de mar, tiende a depositarse en los sedimentos, sobre todo en los carbonatados y en los que presentan contenidos elevados de fósforo.

La toxicidad del Zn ocurre a concentraciones relativamente elevadas; este elemento aparece fundamentalmente como  $Zn^{+2}$  y puede ser adsorbido por arcillas y formar complejos con la materia orgánica.

La muestra que presenta el contenido más elevado de este elemento es la LOF5, como ocurre con los otros metales estudiados, el análisis de la varianza indica diferencias significativas entre esta muestra y las otras situadas en esta misma marisma.

La correlación positiva significativa entre los contenidos totales de Zn, Cu y Pb indican su origen antrópico común, también están correlacionados positivamente los contenidos en formas asimilables de estos tres elementos.

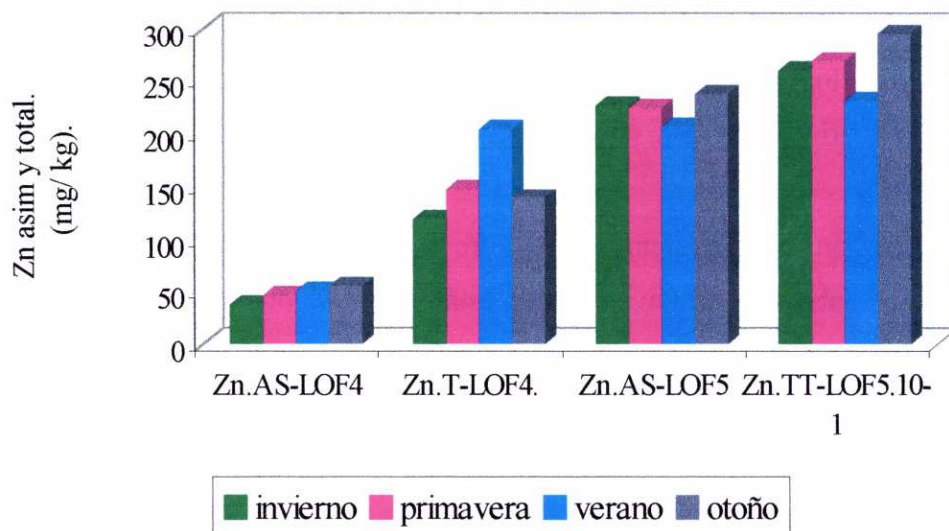
Existe correlación positiva entre el contenido de Zn y de Mn, estos elementos tienden a coprecipitar juntos y disminuir la movilidad del Zn (III.7., Anexo III).

La variación estacional muestra un máximo del contenido total ( $2948 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) y del asimilable ( $238 \text{ mg. kg}^{-1}$ ) en otoño en la muestra LOF5 (Figura 157 A y B), este último máximo en otoño coincide con los de Cu y Pb. La muestra LOF4 la más cercana a la anterior, también presenta un máximo de formas asimilables de Zn en otoño ( $56 \text{ mg. kg}^{-1}$ ), el contenido de Zn total de esta muestra y de la LCF4 presenta los valores más elevados en verano ( $205$  y  $458 \text{ mg. kg}^{-1}$ ).

La muestra LOF1 (Figura 154 A y B), situada en una zona de estrechamiento de la marisma y próxima a un basurero es en primavera cuando alcanza los valores más elevados tanto de Zn total como de asimilable ( $1500$ - $202 \text{ mg. kg}^{-1}$  respectivamente).

Existen diferencias significativas del contenido total y asimilable entre los sedimentos de las dos marismas estudiadas. La marisma del Ferrerías presenta unos contenidos medios más bajos que en los sedimentos de la marisma del Xubia, como ocurre con los otros metales estudiados.

La muestra LOV1 presenta los valores más elevados de Zn asimilable (9,66 mg. kg<sup>-1</sup>) y total (203,33 mg. kg<sup>-1</sup>) y (Tablas 127 y 128, respectivamente), existen diferencias significativas entre esta muestra y las otras pertenecientes a esta marisma.



**Figura 165.** Variación estacional del contenido de cinc total y asimilable (mg. kg<sup>-1</sup>) de las muestras LOF4 y LOF5, marisma del río Xubia.

La variación a lo largo de los doce meses de muestreo (Figura 165) muestra que LCV5 y LOV5 sufren un incremento en verano, y la LOV1 en primavera.

### III. 5.8. Índices de Geoacumulación

El índice de geoacumulación es una medida cuantitativa de la contaminación en sedimentos acuáticos y fue propuesto por G. Müller en 1979

$$I_{geo} = \log (C_n / 1,5 B_n)$$

Donde: C<sub>n</sub>= concentración del elemento “n” en el sedimento.

B<sub>n</sub>= concentración del elemento “n” en el nivel de fondo.

1,5= factor conservativo para tener en cuenta las oscilaciones litológicas de los niveles base.

Este índice tiene siete niveles, que describió Müller (1979), por paralelismo a las clases de intensidad de contaminación en el agua del IAWR (International Association of Waterworks in the Rhine Cathment).

Las Tablas 158 y 159 (Anexo I) contienen los resultados de calcular el Índice de geoacumulación para los sedimentos de las marismas de los ríos Xubia y Ferrerías, utilizando como referencia los niveles base establecidos por Barreiro, R. (1991).

A partir de estos resultados se deduce que en todas las muestras de la marisma del río Xubia el Igeo para el Cu es de clase 1, lo que significa la existencia de contaminación nula o moderada.

A las muestras LOF5 y LCF4 le corresponden un grado de contaminación nulo o moderado (clase 1) de Ni, mientras que a la LOF4 y LOF1 presentan contaminación nula para este elemento (clase 0) (Tabla 158, Anexo I).

La muestra LOF5, presenta contaminación moderada de Pb (clase 2), esta muestra es la que está situada en las cercanías de la principal industria que vierte en la marisma. Por el contrario el resto de las muestras de esta marisma presentan contaminación nula o moderada (clase 1), para este elemento.

El grado de contaminación por manganeso es nulo en todas las muestras (clase 0), excepto la LOF5, pudiendo ser nulo o moderado.

En ningún caso los contenidos de Fe son lo suficiente altos para alcanzar cierto grado de contaminación, todas las muestras presentan un Igeo de clase 0.

La contaminación nula o moderada de Zn, coincide con la del Pb para todas las muestras, excepto para la LOF5 donde el grado de contaminación que presenta es moderado (clase 2).



Con respecto a los niveles de contaminación por metales, a modo de síntesis podemos destacar una contaminación moderada (clase 2) de Zn y Pb en la muestra LOF5 y nula o moderada por Cu, Ni y Mn en esta misma muestra.

La muestra LCF4 presenta contaminación nula o moderada (clase +1) para Cu, Ni, Pb y Zn.

Las muestras LOF4 y LCF1 solo presentan contaminación nula o moderada de Cu, Pb y Zn.

Con estos resultados podemos deducir que solamente la muestra LOF5, situada en las proximidades de la principal fuente contaminante de la marisma del río Xubia, presenta niveles preocupantes de Pb y Zn.

Con respecto a los otros metales aunque los niveles sean muy bajos, y el grado de contaminación casi nulo, de cara al futuro es preciso depurar estos efluentes contaminantes y evitar vertidos directos de aquellas industrias responsables del enriquecimiento de metales en el sedimento, de lo contrario puede suponer un grave riesgo para la vida y el desarrollo de los organismos que viven y dependen de esta marisma.

Los resultados obtenidos para la otra marisma objeto de estudio (Tabla 159, Anexo I), formada en la desembocadura del río Ferrerías, muestran un grado de contaminación nulo o moderado (clase 1) de Cu, Ni, Pb y Zn en las muestras LOV1 y LOV5. La muestra LCV5 tiene contaminación nula o moderada (clase 1) para el Cu, Ni y Pb. Por último la muestra LCV1 solamente tiene enriquecimiento nulo o moderado para el Ni y Pb.

Los niveles de metales en esta marisma no alcanzan valores preocupantes, en ningún caso se supera la clase 1 con respecto al nivel de contaminación.

Si llevamos a cabo una comparación del nivel de contaminación entre las dos marismas objeto de estudio, tendremos que recordar que la marisma formada en la desembocadura del río Xubia está afectada por varios vertidos contaminantes y sobre todo por los que lleva a cabo una industria metalúrgica situada en ella, en un principio suponíamos que el grado de contaminación de sus sedimentos tendría que ser superior a los presentes en la marisma formada por el río Ferrerías, la cual no soporta ningún vertido importante y por lo tanto se puede considerar como referencia de contaminación nula.

Los resultados de los índices de geoacumulación indican que la situación de la mayoría de los metales estudiados es similar en las dos marismas, excepto en la zona próxima al principal vertido en el Xubia donde hay una contaminación moderada de Pb y Zn en los sedimentos.



## **SÍNTESIS Y CONCLUSIONES**



## **CAPÍTULO IV. SÍNTESIS Y CONCLUSIONES.**

Para establecer el diagnóstico de la calidad actual de las marismas de los ríos Xubia y Ferrerías, y sus perspectivas de futuro, se han muestreado mensualmente, durante un año, aguas, suelos y sedimentos en ambas con la finalidad de localizar posibles variaciones en la carga contaminante debidas a la influencia estacional, y a las continuidades o discontinuidades de los vertidos que reciben.

Se han seleccionado cuatro puntos de muestreo de agua, cinco de sedimentos y seis suelos en la línea de costa de la primera de ellas y, en la segunda, cinco estaciones de muestreo de aguas y sedimentos y tres suelos costeros.

Las aguas se han caracterizado, determinando propiedades físicas, químicas y biológicas, mientras que los suelos y sedimentos se han evaluado mediante parámetros químicos fundamentalmente.

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

### **IV.1. AGUAS.**

**IV.1.1.** Los caracteres fisicoquímicos de las aguas de cada una de las marismas ponen de manifiesto la influencia mareal y del río, así como el efecto de las variaciones estacionales.

**V.1.2.** Se ha constatado la influencia de los aportes de origen agrícola, urbano e industrial en los parámetros relacionados con los procesos de degradación natural de la materia orgánica en las aguas, sobre todo en las de la marisma del río Xubia.

**IV.1.3.** La evaluación de los parámetros microbiológicos en las aguas de cada marisma muestra la relación entre la calidad de las aguas y los aportes que la actividad industrial, urbana, agrícola o ganadera tienen sobre ella. También se ha detectado la clara relación entre los valores obtenidos y las diferentes estaciones del año.



**IV.1.4.** El contenido de metales pesados en las aguas de cada una de las marismas muestra los efectos de los aportes del río, del mar y de los efluentes de origen urbano, agrícola y, sobre todo, industrial en la del río Xubia. En las aguas de esta marisma la concentración de metales pesados es mucho más elevada que en las del río Ferrerías.

**IV.1.5.** Existe correlación positiva entre los contenidos de Pb y Fe, Cu y Ni, Cu y Zn, y Ni y Pb en las aguas de la marisma del río Xubia lo que indica el vertido conjunto de estos elementos por una empresa metalúrgica.

**IV.1.6.** La variación temporal de los contenidos de metales pesados en las aguas de esta marisma muestra ausencia de regularidad en los vertidos que recibe.

**IV.1.7.** El estudio comparativo de las aguas de ambas marismas indica que:

La marisma del río Xubia está mucho mas fuertemente afectada por los aportes industriales, urbanos y agrícolas que recibe, como lo demuestran los caracteres fisicoquímicos, los parámetros relacionados con los procesos de degradación natural de la materia orgánica y el contenido de metales de sus aguas.

Se ha confirmado la influencia que la diferente orografía de las rías, y la distinta naturaleza de las rocas del lecho de los ríos y de las marismas, tiene sobre la facilidad del aporte del agua de mar al interior de la ría y la consiguiente extracción y dilución de los nutrientes y contaminantes aportados por las aguas vertidas.

La contaminación microbiológica es ligeramente superior en las muestras de aguas de la marisma del río Ferrerías, salvo casos puntuales de clara influencia antrópica y estacional de la marisma del Xubia. Ello es debido a aportes de origen ganadero que dan lugar a sinergia entre el efecto antrópico y biótico que provoca un gran crecimiento microbiano en sus aguas.

Los análisis de varianza denotan diferencias significativas en los contenidos de sulfatos, nitratos, amonio y boro, con mayores concentraciones en la marisma del río Xubia. Se confirma, una vez más, la influencia de los aportes antrópicos, agrícolas y de agua marina a la calidad de las aguas de las marismas.

La variabilidad espacial muestra que los contenidos de cloruros, sulfatos, sílice, fosfatos y boro son significativamente diferentes en los distintos lugares de muestreo en las dos marismas estudiadas. Ello confirma la relación existente entre los parámetros químicos de las aguas de esas marismas y los aportes de los efluentes agrícolas e industriales, así como de las aguas de río y marinas.

## **IV.2. SUELOS.**

**IV.2.1.** Los análisis de varianza muestran diferencias altamente significativas en el pH y la actividad biológica entre los suelos de las distintas zonas de la marisma del río Xubia. Esto es debido a la influencia de los aportes industriales y urbanos que reciben. Los pHs, algunos muy básicos y con una irregular variación temporal, provocan la práctica paralización de la actividad biológica en algunas zonas y épocas del año.

**IV.2.2.** Los suelos de la marisma del río Ferrerías muestran valores de pH acordes con el material de partida, la influencia de las aguas marinas y salobres y los aportes de materiales finos a través del río.

**IV.2.3.** Los contenidos de materia orgánica, nitrógeno y fósforo asimilable en la marisma del río Xubia evidencian la influencia de los vertidos domésticos y de los residuos de materiales de derribo y construcción que allí se depositan. Existe una gran variabilidad espacial en función de la distancia a los lugares de depósito. El contenido de P disponible es muy bajo porque el pH de la mayoría de estos suelos provoca una fuerte fijación, precipitando como fosfato de calcio y de hierro.

En los suelos de la marisma del río Ferrerías se pone de manifiesto la escasa

influencia humana, los procesos erosivos y de drenaje y el efecto de las aguas salobres, dando lugar a contenidos muy bajos de materia orgánica, nitrógeno y de fósforo disponible, el cual se fija como fosfato cálcico.

**IV.2.4.** Todos los suelos de la marisma del río Xubia tienen muy baja capacidad de intercambio catiónico efectiva, práctica ausencia de Aluminio intercambiable y desequilibrios entre las bases de cambio, con predominio del calcio. Presentan factores limitantes para la producción vegetal: Factor  $e$  y modificadores  $k$  y  $mg_2$ . La influencia de los vertidos en diversas zonas de la marisma queda reflejada en el resultado de los análisis de varianza espaciales y temporales.

Los suelos de la marisma del río Ferrerías tienen también muy baja capacidad de intercambio catiónico, presentando factores limitantes  $e$  y  $mg$ .

**IV.2.5.** El drenaje, muy restringido en todos los suelos de ambas marismas, contribuye a aumentar el contenido salino y el pH.

En la marisma del río Xubia existe correlación positiva entre la capacidad de intercambio catiónico efectiva, la salinidad y el contenido de Mn, lo cual indica adsorción de las bases de cambio sobre los óxidos de este elemento.

**IV.2.6.** En la marisma del río Xubia se ha establecido una estrecha correlación positiva entre el contenido de sulfatos adsorbidos y los de Ca y Mg intercambiable. Ello es indicativo de un aporte conjunto a través de los depósitos de materiales de construcción y derribo.

En los suelos de esta marisma están desfavorecidos los procesos de oxidación de sulfuros, a causa del elevado pH, la paralización de la actividad biológica y la inundación periódica que crea ambientes anaerobios.

**IV.2.7.** El contenido de metales pesados, mucho mayor en los suelos de la marisma del río Xubia que en la del Ferrerías, muestra los efectos de los aportes de

origen industrial.

Los suelos más próximos a una industria metalúrgica y, sobre todo los antroposoles úrbicos desarrollados sobre las escorias y vertidos de la misma, son los que presentan contenidos mas elevados de metales. El análisis de varianza muestra diferencias espaciales altamente significativas.

Las variaciones temporales también ponen de manifiesto lo irregular y esporádico de los depósitos.

Existe correlación positiva entre los contenidos de Cu y Ni, Cu y Pb y Pb y Zn en los suelos de la marisma del río Xubia.

En los suelos de la marisma del río Ferrerías no existen diferencias significativas entre los contenidos de metales pesados, lo cual, junto con los bajos niveles encontrados, indica ausencia de contaminación por estos elementos.

#### **IV.3. SEDIMENTOS.**

**IV.3.1.** La textura de los sedimentos de las dos marismas está dominada por la fracción arena; la baja proporción de arcilla podría ser la responsable de un escaso contenido de metales en los sedimentos, debido a la reducción de la superficie específica.

**IV.3.2.** Los contenidos de materia orgánica son bajos en todos los sedimentos analizados. Esto implica una escasa presencia de coloides orgánicos lo cual provoca muy poca retención de metales en su superficie. La baja concentración de metales en la marisma del río Xubia, está influenciada por el escaso contenido de materia orgánica en los sedimentos.

**IV.3.3.** Predomina la ausencia de contaminación en los sedimentos de las dos marismas, cuando se aplican niveles de fondo establecidos a escala regional por otros

autores. El índice de geoacumulación indica enriquecimiento moderado de Pb y Zn en los sedimentos procedentes del punto de muestreo próximo a una empresa metalúrgica que vierte efluentes líquidos y residuos sólidos en la marisma.

**IV.3.4.** Destaca la heterogeneidad en la variación, tanto espacial como temporal, de todos los parámetros estudiados debido a los grandes cambios en el ambiente físicoquímico de las aguas y sedimentos que son característicos de marismas y estuarios.

**IV.3.5.** Existen diferencias significativas entre el contenido metálico, sobre todo de metales pesados, de los sedimentos de las marismas de los ríos Xubia y Ferrerías. Los de la primera son los que tienen mayores concentraciones, como respuesta a los aportes de origen antrópico.

**IV.3.6.** La ausencia de enriquecimiento metálico en la marisma del río Ferrerías indica que ésta puede considerarse limpia, sobre todo al compararla con otras zonas de Galicia no afectadas por contaminación.

#### **IV.4. CONCLUSIÓN FINAL.**

Los suelos sedimentos y aguas de la marisma del río Xubia están fuertemente afectados por las actividades antrópicas del entorno. De no proceder a la depuración de los efluentes que confluyen en ella, así como al cese del depósito de basuras urbanas, residuos industriales y de materiales de construcción, se puede alterar irreversiblemente el ecosistema costero a no muy largo plazo.

La marisma del río Ferrerías puede considerarse como un ecosistema no afectado negativamente por la acción del hombre. Debe conservarse tomando las medidas adecuadas para que, la cada vez mayor, influencia humana debida a instalaciones turísticas y asentamientos de población no deteriore la calidad de sus aguas suelos y sedimentos.

## **BIBLIOGRAFÍA**





## CAPÍTULO V. BIBLIOGRAFÍA

- Abdel- Moati, A. R., 1990.,** *Behaviour and Fluxes of Copper and Lead in the Nile River Estuary.*, Estuarine, Coastal and Shelf Science ECSSD3, Vol. **30**, No. 2: 153- 165.
- Ackroyd, D. R., Millward, G. E., Morris, A. W., 1987.,** *Periodicity in trace metal content of estuarine sediments.*, Oceanologica Acta., **10** (2): 161- 168.o
- Added, A., Fernex, F., Rapin, F., 1980.,** *Distribution of Heavy Metals in the Superficial Marine Sediments in the Vicinity of the Rhone Mouths.*, Progress in Water Technology., Vol. **12**, No. 1: 89- 96.
- Adediran, S. A., Kramer, J. R., 1987.,** Apl. Geochemistry., **2**: 213- 216. In: Alloway, B. J., 1995. *Heavy metal in Soils.*, Blackie Academic&Professonal.p. 187.
- Admiraal, W., Botermans, Y. J. H., 1989.,** *Comparison of Nitrification Rates in Three Branches of the Lower River Rhine.*, Biogeochemistry BIOGEP., Vol. **8**, No. 2: 135- 151.
- Admiraal, W., Van der Vlugt, J. C., 1990.,** *Impact of Eutrophication on the Silicate Cycle of Man- Made Basins in the Rhine Delta.*, Hydrobiological Bulletin HYBUD9., Vol. **24**, No. 1: 23- 36.
- Adriano, D. C., 1986.,** *Trace Elements in the Terrestrial Environment.*, Springer-Verlag, New York. In: Pankhurts, C. E., Doube, B. M., Gupta, V.V.S.R. Biological Indicators of Soil Health. CAB International.: 356
- Ahl, T., 1977.,** *River discharges of Fe, Mn, Cu, Zn and Pb into the Baltic Sea from Sweden.*, Ambio Special Report., **5**: 219- 228.
- Ajmal, M., 1987.,** *Heavy Metals in Water, Sediments, Fish and Plants of River Hindon, U. P., India.*, Hydrobiologia HYDRB8., Vol. **148**, No. 2: 151- 157.
- Ajmal, M., Khan, M. A., Nomani, A. A., 1985.,** *Distribution of Heavy Metals in Water and Sediments of Selected Sites of Yamuna River (India); Environmental Monitoring of the Yamuna River- Part I.*, Environmental Monitoring and Assessment., Vol. **5**, No. 2: 205- 214.
- Ajmal, M., Khan, M. A., Nomani, A. A., 1987.,** *Monitoring of Heavy metals in the water and Sediments of the Ganga River, India.*, Water Science and Thecnology WSTEDH4., Vol. **9**: 107- 117.

- Ajmal, M., Uddin, R., Khan, a. U., 1988.,** *Heavy metals in water, sediments, plants and fish of Kali Nadi U.P (India).*, Environ. Int., vol.14, no.6: 515- 525.
- Alvarez- Rogel, J., Ortiz, F., 1997.,** *Tipologia de suelos, Zonación de la vegetación y gradiente edáfico en un saladar costero del sureste de España.*, Edafologia, **3-2**: 257- 269.
- Alvarez- Salgado, X. A., 1993.,** *Mecanismos de transporte e balance bioxeoquímico do nitróxeno na Ría de Arousa.*, Tese de doutoramento 196 + 49 pp. Univ. de Santiago de Compostela.
- Alvarez- Salgado, X. A., Rosón, G., Pérez, F. F., Pazos, Y., 1993.,** *Hydrographic variability of the Rías Baixas (NW Spain) during the upwelling season.*, J. Geophys. Res., **98**: 14447- 14455.
- Ambrazene, Z. P., 1976.,** *Use of quantitative Correlations Between Microorganismes for River Pollution Evaluation.*, Zh. Obschch. Biol., **37** (3): 416- 426.
- Andrade, M.L., Guitián, F., 1976.,** *Contenido, distribución y formas del Zn en suelos del NW de España. II. Características químicas de los suelos.*, An. Edaf. Y Agrob. XXXV, 11-12: 1205- 1219.
- Andreu, L., Jarvis, N. J., Moreno, F., Vachaud, G., 1996.,** *Simulating the impact of irrigation management on the water and salt balance in drained marsh soils.*, Soil Use and Management., **12** (3): 109- 116.
- Andrews, F. L., Schertz, T. L., 1986.,** *Statistical Summary and Evaluation of the Quality of Surface Water in the Colorado River Basin, 1973- 82 Water Years.*, Water Resources Investigations Report 85- 4181, 1986. 97 pp.
- Antelo Cortizas, J. M., Arce Vázquez, F., 1996.,** *Características Fisicoquímicas das Augas Superficiais.*, In: As Augas de Galicia., Ed. Consello da Cultura Gallega.: 353- 446.
- APHA-AWWA-WPCF., 2540 D., 1992.,** *Sólidos totales en suspensión secados a 103- 105°C.*, In: Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales., Ed. Díaz de Santos: Madrid.
- APHA-AWWA-WPCF., 9215 D., 1992.,** *Método del filtro de membrana.*, In: Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales., Ed. Díaz de Santos: Madrid.

- APHA-AWWA-WPCF., 9222., 1992.,** *Técnica del filtro de membrana para miembros del grupo de los coliformes.*, In: Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales., Ed. Díaz de Santos: Madrid.
- APHA-AWWA-WPCF., 9610 D., 1992.,** *Técnica de filtro de membrana.*, In: Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales., Ed. Díaz de Santos: Madrid.
- Apte, S. C., Gardner, M. J., Gunn, A. M., Ravenscroft, J. E., Vale, J., 1990.,** *Trace metals in the Severn estuary: a reappraisal.*, Marine Pollution Bulletin (London, U.K.), vol. **21**, no. 8: 393- 396.
- Araujo, M. J., Bernard, P. C., Van Grieken, R. E., 1988.,** *Heavy metal contamination in sediments from the Belgian coast and Sheldt estuary.*, Mar. Poll. Bull., **19** (6): 269- 273.
- Arnoux, A., Chamley, H., 1974.,** *Mineréaux des argiles et détergents des eaux interstitielles dans les sédiments superficiels du Golfe du Lion.*, C. R. Acad. Cs., **278** (8) ser. D: 999- 1002., In: La polución de las aguas marinas., Ed. Omega., Barcelona.: 17.
- ASTM D 1068-90., 1994.,** *Test Methods for Iron in Water. Método A.*, **11.01**: 557-567., ASTM: Philadelphia.
- ASTM D 1125-91., 1994.,** *Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water.*, **11.01**: 269-275., ASTM: Philadelphia.
- ASTM D 1126-86 (1992)<sup>e1</sup>., 1994.,** *Test Method for Hardness in Water.*, **11.01**: 305- 307., ASTM: Philadelphia.
- ASTM D 1193- 91., 1994.,** *Standard Specification for Reagent Water.*, **11.01**: 45- 47., ASTM: Philadelphia
- ASTM D 1252-88., 1994.,** *Test Method for Chemical Oxygen Demand (Dichromate Oxygen Demand) of Water.*, **11.02**: 63-70., ASTM: Philadelphia.
- ASTM D 1293-84., Rp 1990., 1994.,** *Test Methods for pH in Water.*, **11.01**: 350-358., ASTM: Philadelphia.
- ASTM D 1429-93., 1994.,** *Test Methods for Specific Gravity of Water and Brine.*, **11.01**: 390-394., ASTM: Philadelphia.
- ASTM D 1687-92., 1994.,** *Test Methods for Chromium in Water. Método B.*, **11.01**: 492-498., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 1688-90., 1994.,** *Test Methods for Copper in Water. Método A., 11.01:* 512-518., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 1691-90., 1994.,** *Test Methods for Zinc in Water. Método A., 11.01:* 700-705., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 1886-90., 1994.,** *Test Methods for Nickel in Water. Método A., 11.01:* 607-614., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 1889-88a., 1994.,** *Test Method for Turbidity in Water., 11.01:* 398-403., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 2036-91., 1994.,** *Test Methods for Cyanides in Water. Método C., 11.02:* 79-95., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 3082-92., 1994.,** *Test Method for Boron in Water., 11.01:* 447-450., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 3370- 82., 1994.,** *Practices for Sampling Water., 11.01:* 227-233., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 3557-90., 1994.,** *Test Methods for Cadmium in Water. Método A., 11.01:* 454-466., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 3559-90., 1994.,** *Test methods for Lead in Water. Método A., 11.01:* 573-588., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 3866-92., 1994.,** *Test Methods for Silver in Water. Método A., 11.01:* 666-671., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 3977- 82., 1994.,** *Determining Suspended- Sediment Concentration in Water Samples., 11.02:* 227-233., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 4192- 93., 1994.,** *Test Method for Potassium in Water by Atomic Absorption Spectrophotometry., 11.01:* 645- 647., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 511-93., 1994.,** *Test Methods for Calcium and Magnesium in Water. Método B., 11.01:* 467- 472., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 512-89., 1994.,** *Test Methods for Chloride in Water. Método B., 11.01:* 481-487., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 858-90., 1994.,** *Test Methods for Manganese in Water. Método A., 11.01:* 589-597., ASTM: Philadelphia.

**ASTM D 859-88., 1994.,** *Test Method for Silica in Water., 11.01:* 662-665., ASTM: Philadelphia.

- ASTM D 888-92., 1994.,** *Test Methods for Dissolved Oxygen in Water. Método B., 11.01:* 629-636., ASTM: Philadelphia.
- Aubert, M., Guizerix, J., Aubert, J., Molinari, J., Daniel, S., 1966.,** *Etude de la dispersion bactérienne d'eaux résiduaires en mer au moyen de traceurs radioactifs., Rev. Intern. Océanogr. Méd., tomo I:* 56- 91.
- Aubert., M., Aubert, J., Gauthier, M., 1968.,** *Le pouvoir auto-épurateur de l'eau de mer et les susbtances antibiotiques par les êtres marins., Rev. Intern. Océanogr. Méd., tomo X:* 137- 207. In: *La polución de las aguas marinas., Edcs. Omega., Barcelona.* 131pp.
- Aurand, D., Daiber, F. C., 1973.,** *Nitrate and Nitrite in the Surface Waters of two Delaware Salt Marshes., Chesapeake Science, Vol. 14, No. 2:* 106- 111.
- Aznarez, J., Mir, M. J., 1984.,** *Extraction- Spectrophotometric Determination of Boron., Analyst, 109:* 1155.
- B.O.E., n° 207., 29 Agosto., 1979.,** Orden de 31 de Julio de 1979. (Presidencia). ANÁLISIS. ANEJO IV.
- Babich, H., Stozky, G., 1983.,** *Nickel Toxicity to Estuarine/ Marine Fungi and its Amelioration by Magnesium in Sea Water., Water, Air, and Soil Pollution., Vol. 19, No. 2:* 193- 202.
- Babich, H., Stozky, G., 1983.,** *Temperature, pH, salinity, Hardess, and Particulates Mediate nickel Toxicity to Eurobacteria, and Actinomycet, and Yeast in Lake, Simulated Estuarine, and Sea Waters., Aquatic Toxicology., Vol. 3, No. 3:* 195- 208.
- Baier, R. W., Healy, M. L., 1972.,** *Partitioning and transport of lead in Lake Washington., Jour of Environ. Qual., 6 (3):* 291- 296.
- Baker, D. E., Senft, J. P. , 1995.,** *Copper.* In: Alloway, B. J., 1995. *Heavy metal in Soils., Blackie Academic&Professonal.:* 179- 205.
- Balistrieri, L. S., Murray, J. W., 1983.,** *Metal- solid interactions in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants., Geochim. Cosmochim. Acta., 47:* 1091- 1098.
- Barreiro, R., 1991.,** *Estudio de metales pesados en medio y organismos de un ecosistema de Ría (Pontedeume, A Coruña)., Tesis Doctoral. Univ. De Santiago de Compostela.*



- Baudo, R., 1989.,** *Heavy metal pollution and ecosystem recovery.*, Ecological Assisment of Environmental Degradation, Pollution and Recovery., O. Ravera. Ed. Elsevier. Amsterdam.
- Bayán Jardin, B., Dolz Ripollés, J., 1995.,** *Las aguas superficiales y la marisma del Parque Nacional de Doñana.*, Revista de Obras Públicas., **142**, nº 3340: 17- 29.
- Beck, J. N., Ramelov, G. J., Webre, C., Mueller, C. S., Thompson, R. S., 1987.,** *Heavy metals and Nutrient Concentrations in Water Collected in the Calacsieu River/Lake Complex.*, In: Ecosystem Analysis of the Calcasieu River/ Lake Complex (CALECO). Eport No. DOE/EP/31111—1- Vol. 1, June 26: 322- 348.
- Beining, B. A., Otte, M. L., 1996.,** *Retention of metals originating from abandoned lead-zinc mine by wetland at Glendalongh, Co. Wicklow.*, Biology and Enviroment., **96 B (2)**: 117- 126.
- Bermejo-Barrera, A., 1982.,** *El plomo, presencia y efectos. Métodos de análisis.*, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Santiago de Compostela., ISBN: 84-791-269-4., 1982.
- Berrow, J. L., Webber, J., 1972.,** *J. Sci. Food Agric.*, **23**: 93- 100., In: Alloway, B. J., *Heavy Metal in Soils.*, Blackie Academic&Professonal.: 213.
- Berthelot, P., 1859.,** *Répertoire de Chimie Pure et Appliquée.*, **1**: 284.
- Bianchi, J. P., 1989.,** *Attention a la baise du pH des sols.*, Cultivar, 254: 28.
- Biksham, G., Subramanian, V., Ramanathan, A. L., Van Grieken, R., 1991.,** *Heavy metal distribution in the Godavari River basin.*, Environmental geology and water sciences., vol. **17**, no. 2: 117- 126.
- Bloomfield, C., Coulter, K. K., 1973.,** *Genesis and management of acid sulphate soils.* *Adv. Agron.* 265- 326.
- Bobo, L. L., Rhen, D. E., 1980.,** *Water- quality Assesment of the Porter County Watershed, Kankakee River Basin, Porter County, Indiana.*, Geological Survey Open- File Report 80-331., 54p.
- Bohelen, Ch., Boeck, R., 1976.,** *La pollution metallique de la Vesdre.*, Centre Belge de Étude et de Documentation des Eaux., 391 y 392: 230- 239
- Bonde, G. J., 1967.,** *Pollution of a marine environment.*, J. Water Poll. Contr. Fed. Washington., **2**: 45- 63.

- Borggaard, O. K., 1983.,** *The effect of surface area of mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion adsorption properties.,* Clays and Clay minerals., **31:** 230- 285.
- Bourg, A., 1983.,** *Chemical speciation and reactivity of dissolved elements in estuaries.,* Oceanis., **9:** 517- 530.
- Bowden, K.F., 1975.,** *Oceanic and estuarine mixing processes.,* pp 1-41., Chemical Oceanography. Vol 1, 2nd. Ed. J.P.Riley and G. Skirrow. Ed. Academic Press: London. 606 pp.
- Bowen, H. J. M., 1979.,** *Environmental chemistry of the elements. Academic Press.: London.,* 333 pp.
- Boyle, E. A., Husted, S. S., Jones, S. P., 1981.,** *On the distribution of Copper, Nickel and Cadmium in the surface waters of the North Atlantic and North Pacific Ocean.,* J. Geophys. Res., **89:** 8048- 8066.
- Brandvold, D. K., Brierley, J. A., Popp, C. J., 1973.,** *Chemical and Biological Character of Rio Grande Water in the Bosque del Apache Wildlife Refuge.,* New Mexico Water Resources Research Institute La Cruces, Technical Completion report 030, August 1973, 50 pp.
- Bratton, A. C., Marshall, E. K., Babbitt, D., Hendrickson, A. R., 1939.,** J. Biol. Chem., **128:** 537- 550.
- Bremner, J. M., 1965 a.,** *Inorganic forms of soil nitrogen. In: Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Black, C. A. et al., Eds. Agronomy monograph. n° 9. ASA. Madison (Wisconsin).*
- Bremner, J. M., 1965 b.,** *Organic forms of soil nitrogen. In: Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Black, C. A. et al., Eds. Agronomy monograph. n° 9. ASA: Madison (Wisconsin).*
- Bridges, E. M., Batjes, N. H., Nachtergaele, F. O., (eds.) 1998.,** *World Reference Base for Soil Resources. Atlas. ISSS Vienna and Publ. Comp. Leuven.*
- Broseliske, G. H., de Jong, J., Smit, H., 1991.,** *Historical and Present Day Management of the River Rhine.,* Water Science and Technology WTED4, Vol. **23,** No. 1/3: 111- 120.
- Brown, A. D., Jurinak, J. J., 1989 a.,** *Mechanisms of no biological pyritic sulphur oxidation under alkaline conditions.,* Arid Soil research., **3:** 65- 76.

- Brown, a. D., Jurinak, J. J., 1989 b.,** *Mechanisms of pyrite oxidation in aqueous mixtures.*, Journal Environmental Quality, **18**.
- Brügman, L ., Lange, D., 1990.,** *Metal distribution in sediment of the Baltic Sea.*, Limnologica (Berlin)., **20**: 15- 28.
- Bryan, G. W., 1984.,** *Pollution due to heavy metals and their compounds.* In: Mar. Ecol., vol 5., part 3, Kinne, O. (ed), 1289- 1431.
- Bubicz, M., Kozak, L., Mikos, M., Warda, Z., 1982.,** *Heavy Metals in the Aquatic Environment of Some Water Bodies of the Lublin Coal Basin.*, Acta Hydrobiologica., Vol. **24**, No. 2: 125- 138.
- Buol, S. W., 1975.,** *Soil fertility, Capability, Classification.* In: E.Bornemisza y A. Alvarado (eds). Soil management in tropical America., N.C. State. Univ. Raleigh. N. C.: 126- 145.
- Butzer, K., 1967.,** *Geomorphology and stratigraphy of the Paleolithic site of Budiño Pontevedra, (Spain).*, Eisz. Und Genenw. B. **18**: 82-103.
- Byrd, J. T., Lee, K. W., Lee, D. S., Smith, R. G., Windom, H. L., 1990.,** *The behaviour of trace metals in the Geum estuary, Korea.*, Estuaries., **13**: 8- 13.
- Cabrera, F., Soldevilla, M., Cerdón, R., de Aramberri, P., 1987.,** *Heavy Metal Pollution in the Guadiana River and Guadalquivir Estuary (South West Spain).*, Chemosphere CMSHAF., Vol. **16**, Nos. 2/3: 463- 468.
- Cabrera, F., Toca, C. G., Díaz, E., de Aramberri, P., 1984.,** *Acid Mine-Water and Agricultural Pollution in a River Skirting the Doñana National Park (Guadiana River, South West Spain).*, Water Research (Oxford U.K.), vol. **18**, no. **12**: 1469- 1482.
- Cala-Rivero, V., 1992.,** *Contaminación por metales pesados en suelos.*, Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Proyecto curricular.
- Calmano, W., Förstner, U., 1983.,** *Chemical extraction of heavy metals in polluted sediments in central Europe.*, Sci. Tot. Environ., **28**: 77- 90.
- Calvo de Anta, R., Macías Vázquez, F., Riveiro Cruz, A., 1992.,** *Aptitud Agronómica de los suelos de la provincia de La Coruña (Cultivos, Pinos, Robles, Eucaliptos y Castaños).*, Imprenta Provincial: La Coruña. 88 pp.
- Cameron, W.M., Pritchard, D.W., 1963.,** *Estuaries.*, pp 306-324., The Sea M.N: Hill de. pp 554. Edit. IntersciencePublisher.

- Campbell, J. A., Loring, D. M., 1980.,** *Baseline levels of heavy metals in the waters and sediments of Baffin Bay Marine.*, Pollution Bulletin., **11** (9): 257- 261.
- Campbell, P. G. C., Lewis, A. G., Chapman, P. M., Crowder, A. A., 1988.,** *Biologically available metals in sediments.*, NRCC, Div. Of Chemistry Publication: Ottawa. 266 pp.
- Caravantes, P., 1983.,** *El cuaternario de borde en la margen izquierda de la Cuenca de Meirama.*, Cuad. Lab. Xeol. Laxe. 4.
- Carballeira, A., Devesa, C., Retuerto, R., Santillan, E., Ucieda, F., 1983.,** *Bioclimatología de Galicia.*, Fundación Pedro Barrié de la Maza: La Coruña.
- Caristi, C., Cimino, G., Ziino, M., 1980.,** *Inquinamento da metalli pesanti: Indagine sulgrado di contaminazione delle acque e dei sedimenti dei laghi di Faro e di Ganzirri (Messina).*, Atti. Soc. Pelorit. Sc. Fis. Mat et Nat., **XXVI**: 203- 214.
- Carle, W., 1947.,** *Die westgalischen Meeresbuchten.*, Natur und Volk., **77**: 5-14.
- Carroll, D., 1958.,** *Role of clay minerals in the transportation of iron.*, Geochim. Cosmochim. Acta., **14**: 1- 27.
- Caruccio, F. T., Hossner, L. R., Geidel, G., 1988.,** *Pyritic Materials: Acidic drainage Soil Acidity and Liming.* In: Reclamation of surface Mined Lands., **1**: 159- 189., Lloyd R. Hossner CRC. Press. Boca Raton. Florida.
- Clerc, M., Collaud, G., Marthaller, F., 1982.,** *La fumure dirigée.* Centrale d'enseignement agricole. Zollikofen.
- Coleman, R. N., Campbell, J. N., Cook, F. D., Westlake, D. W. S., 1974.,** *Urbanization and the Microbial Content of the North Saskatchewan River.*, Appl. Microbiol., Vol. **27**, No. 1: 93- 101.
- Cossio, J., Ojanguren, R., 1983.,** *Nuevos datos sobre la tectónica de la Cuenca Terciaria de Meirama.*, Cuad. Lab. Xeol. Laxe. 4.
- Craft, C. B., Broome, S.W., Seneca, E.D., 1989.,** *Exchange of nitrogen, phosphorus, and organic carbon between transplanted marshes and estuarine waters.*, Journal-of-Environmental-Quality., **18**, 2: 206- 211.
- Cruañas, R., 1983.,** *Nuevo método potenciométrico para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico y estudio de su dinámica en suelos y arcillas.* Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.

- Curtis, E. J. C., Durrant, K., Harman, M. M. I., 1975.,** *Nitrification in Rivers in the Trent Basin.*, Water Research, Vol. 9, No. 3: 255- 268.
- Czarnowska, K., Gworek, B., Janowska, E., Kozanecka, T., 1983.,** *Polish Ecological Studies.*, 9: 91- 95., In: Alloway, B. J., *Heavy Metal in Soils.*, Blackie Academic&Professional.: 211
- Champ, M. A., 1977.,** *Nutrient Loading in the Nation's Estuaries.*, Available from the National Technical Information Service, Springfield, VA 22161 (and contained in) PB- 265 4467. In: Estuarine Pollution Control Assessment, Proceedings of a Conference held at Pensacola, Florida, on February 11-13, 1975. Environmental Protection Agency Report No. 440/1-007 A., March 1977. Vol 1: 237- 255.
- Chan, C. H., Clignet, A. H., 1978.,** *Short- Term Variation of the Chemical Composition of the Niagara River.*, Fisheries and Environment Canada, scientific Series No. 90, 35 pp.
- Chester, R., Voutsinou, F. G., 1981.,** *The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments.*, Mar. Poll. Bull., 12: 84- 91.
- Danielsson, L. G., Magnusson, B., Westerlund, S., Zhang, K., 1983.,** *Trace Metals in the Gota River Estuary.*, Estuarine, Coastal and Shelf Science (London UK), 17 (1): 73- 85.
- Darimont, T., 1985.,** *Naturwissenschaftlich-technische Anforderungen an die Sanierung kontaminierter Standorte- Teil I: Erarbeitung eines Schemas zur Bewertung des Migrationsverhaltens von Stoffen im Untergrund.*, Forschungsbericht 103 03 405. Im: UFO\_Plan des BMI. Berlin. In: Fränze, O. In: Contaminants in terrestrial environments., 4.4: 269., Springer-Verlag.
- Daubner, I., Trzilova, B., 1973.,** *Results of a Microbiological Investigation of the Danube River by One Point Profile (1969- 1971).*, Biologia (Bratisl.), 28 (9): 775- 781.
- Dave, G., Dennegard, B., 1994.,** *Sediment toxicity and heavy metals in the Kattegat and Skagerrak.*, Journal of Aquatic Ecosystem Health., 3 (3): 207- 219.
- Davis, J. A., Gloor, R., 1981.,** *Adsorption of dissolved organics in lake water by Aluminium oxide: effect of molecular weight.*, Environ. Sci. Technol., 12: 1223- 1227.

- Davis, W.M., 1915.,** *The principles of geographical description.*, Ann. Assoc. Am. Geogr., **5**: 61-105.
- Deckers, J. A., Nachtergaele, F. O., Spaargaren, O. C., (eds.) 1998.,** *World Reference Base for Soil Resources. Introduction.* ISSS Vienna and Publ. Comp. Leuven.
- Dent, D., 1986.,** *Acid sulphate soils: a baseline for research and development.* ILRI. Publ. 80. Wageningen.
- Díaz- Fierros, F., 1971.,** *Contribución a la climatología agrícola de Galicia.* Mon. Univ. De Santiago., N° 8.
- DIN 38 404., 1979.,** *German Standard methods for analysing of water, waste water and sludge; physical and physical-chemical parameters (group C); determination of colour (C1).*
- DIN 53 409., 1967.,** *Testing of plasticizers and solvents; determination of Hazen colour (platinum cobalt, APHA method).*
- Doering, P.H., Oviatt, C. A., Pilson, M. E. Q., 1990.,** *Control of Nutrient Concentrations in the Seekon- Providence Triver Region of Narragansett Bay, Rhode Island.*, Estuaries ESTUDO., Vol. 13, No. 4: 418- 430.
- Donazzolo, R., Merlin, O. H., Vitturi, L. M., Orio, A. A., Pavoni, B., Perin, G., Rabitti, S., 1981.,** *Heavy metal contamination in surface sediments from the Gulf of Venice, Italy.*, Mar. Pollut. Bull., **12**: 417- 425.
- Dost, H., Van Breemen, N., 1982.,** *Proceedings of the Symposium on Bangkok acid sulphate soils.*, ILRI Pub. 31, Wageningen, 450 pp.
- Driesen y Dudal (eds.) 1991.,** *The majors soils of the world. Lecture notes on the their geography, formation, Properties and use.* Agricultural University. Wageningen and Katholieke Universitei. Leuven.
- Ducaroir, J., Cambier, P., Leydecker, J., Prost, R., 1990.,** *Application of soil fractionation methods the study of the distribution of pollutant metals.*, Z. Planzenaerchr. Bodenkd. , **153**: 349- 358., In: Ramos, L., Hernández, L. M., González, M. J., 1994., *Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Doñana National Park.*, Journal of Environmental Quality., **23** (1): 50- 57.



- Duce, R. A., Quinn, J. G., Olney, S. E., Piotrowicz, S. R., Ray, B. J., Wade, T. L., 1972.,** *Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface micolayer of Narragansett Bay, Rhode Island.*, Science., **176:** 161- 163. – deep-Sea res. Ocean Abst., **19**, no. 8: A 388. In: La polución de las aguas marinas., Ediciones Omega: Barcelona.
- Duedall, I. W., O'Connors, H. B., Parker, J. H., Wilson, R. E., Robbins, A. S., 1977.,** *The Abundances, Distribution and Flux of Nutrients and Chlorophyll A in the New York Bight Apex.*, Estuarine and Coastal Marine Science., Vol. **5**, No. 1: 81- 105.
- Duinker, J. C., Nolting, R. F., 1978.,** *Mixing, removal and mobilization of trace metals in the Rhine estuary.*, Netherlands J. Sea Res., **12:** 205- 223.
- Duinker, J. C., Wollast, R., Billen, G., 1979.,** *Behaviour of Manganese in the Rhine and Sheldt estuaries; II Geochemical cycling.*, Estuar. Coast mar. Sci., **9:** 727- 738.
- Eaton, A., Grant., V., Gross, M. G., 1980.,** *Chemical Tracers for Particle Transport in the Chesapeake Bay.*, Estuarine and Coastal Marine Science., Vol. **10**, No. 1: 75- 83.
- Edgren, M., 1977.,** *Sediment as indicator of pollution.*, AMBIO Special Report., **5:** 133- 139.
- Edwards, R. E., Seay, E. E., 1987.,** *Nutrient Trends and Land Use Changes in Selected Watersheds in the Lower Susquehanna River Basin.*, Susquehanna River Basin Commission Publication No. 112.: 108
- Egborge, A. B. M., 1990.,** *Eutrophication of Nigeria's Lake Asejire.*, Ergebnisse der Limnologie ERLIAA6, Vol. **33**, No. 3: 793- 802.
- Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Huang, W. W., Martin, J. M., 1984.,** *Lead cycling in estuaries, illustred by the Gironde estuary.*, Nature., **308:** 409- 414.
- Evans, D. E., Cutshall, N. H., Cross, F. A., Wolfe, D. A., 1977.,** *Manganese cycling in the Newport river estuary, North carolina.*, Estuar. Coast. Mar. Sci., **5:** 71- 80.
- Fabre, B., Klockmann, F., 1990.,** *Fertlité des terrain limoneux battants: le chaulage reste d'actualité.*, Cultivar., **283:** 20- 21.
- Fairbridge, R.H., 1968.,** *The encyclopedie of Geomorphology.* Reinhold Book Corp., New York.

- FAO-UNESCO-ISRIC. 1998.,** *Soil Map of the World. Revised Legend. Reprinted with corrections World Soil resources report n° 60.* FAO: Rome
- Fayolle, C., 1991.,** *Analyse de terre: mesurez votre potential.* Cultivar, **289:** 577- 584.
- Figueiras, F. G., Niell, F. X., Mouriño, C., 1986.,** *Nutrientes y oxígeno en la ría de Pontevedra (NO de España).*, Inv. Pesq., **50:** 97- 115.
- Figueres, G., Martin, J. H., Meybeck, M., Seyler, P., 1985.,** *A comparative study of mercury contamination in the Tagus estuary (Portugal) and major french estuaries (Gironde, Loire, Rhône).*, Estuar. Coast. Shelf Sci., **20:** 183- 203.
- Fletcher, W. K., 1981.,** *Analytical methods in geochemical prospecting.*, Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam., 225 pp.
- Förstner, U., 1978.,** *Metallanreicherungen in rezent See-Sedimenten-geochemischer background und zivilisatorische Einflüsse.* In: Mitt. Nat. B. R. Deutch. Int. Hydrol. Prog. UNESCO., vol. **2**, Koblenz, 66.
- Förstner, U., 1989.,** *Contaminated sediments.*, Lecture notes on earth sciences., vol **21.**, Springer- Verlag, London, 157 pp.
- Förstner, U., Müller, G., 1974.,** *Schwermetallein Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung.*, Springer: Berlin. 255 pp.
- Förstner, U., Patchineelam, S. R., 1981.,** *Chemical associations of heavy metals in marine deposits with special reference to pollution in the German North sea.*, Rapp. P.-v. Reun. Cons. Int. Explor. Mer., **181:** 49- 58.
- Förstner, U., Prossi, F., 1978.,** *Heavy metal pollution in freshwater ecosystems. Biological aspects of freshwater pollution.*, Commission of the European Communities. Ed. Pergamon Press.: 129- 161.
- Förstner, U., Salomons, W., 1980.,** *Trace metals analysis on polluted sediments. Part. I: Assesment of Sources and Intesities.*, Environ. Tech. Letters., **1:** 494- 505.
- Förstner, U., Schoer, J., Knauth, H-D., 1990.,** *Metal pollution in the tidal Elbe river.*, Sci. Tot. Environ., **97/98:** 347- 368.
- Förstner, U., Wittmann, G. T. W., 1981.,** *Metal pollution in the aquatic environment.*, Springer- Verlag: Berlin, 437 pp.
- Fraga Rodríguez, F., 1996.,** En: *As Augas de Galicia. As Rías.*, edita: Consello da Cultura Galega., pp 215- 280.

- Fraga, F., Margaleff, R., 1979.,** *Las Rías Gallegas.*, pp 101-121-. Estudio y explotación del mar en Galicia, 487 pp. Ed. Univ. Santiago de Compostela.
- Francois, R., 1990.,** *Marine sedimentary humic substances – Structure, genesis, and proprieties.*, Review in Aquatic Sciences., **3(1):** 41- 80.
- Frank, R., Ishida, K., Suda, P., 1976.,** Can. J. Soil. Sci., **56:** 181- 186. In: Alloway, B-J., *Heavy Metals in Soils.*, Blackie Academic & Professional., p: 208
- Fränzle, O., Bruhm, I., Grüberg, K. U., et al., 1989.,** *Darstellung der Vorhersagemöglichkeiten der Bodenbelastung durch Umweltchemikalien. Texte des Umweltbundesamtes 34/ 89 Berlin.* In: Fränzle, O., *Contaminants in terrestrial enviroments.*, **4.4.:** 229., Springer- Verlag.
- Fujita, T., Komemushi, S., Yamagata, K., 1987.,** *Relationship between Environmental Factors, Yeast and Colifomrs in the Yodo River.*, Journal of Fermentation Technology JFTED8., Vol. **65**, No. 2: 193- 197.
- Fytianos, K., Bovolenta, S., Muntau, H., 1995.,** *Assessment of metal mobility from sediment of lake Vegoritis.*, Journal of Environmental Science and health Part A Environmental Science and Engineering & Toxic and hazardous Substance Control., **30:** 1169- 1190.
- Ganoulis, J. G., 1991.,** *Water quality assessment and protection measures of a semi-enclosed coastal area: The Bay of Thermaikos (NE Mediterranean Sea).*, Environmental Management and Appropriate Use of Enclosed Coastal Seas—EMECS'90.; Mar. Pollut. Bull., vol. **23:** 83- 87.
- García Paz, C., 1982.,** *Estudio de la meteorización de rocas básicas en Galicia.* Tesis Univ. Salamanca.
- Gardner, L. R., 1976.,** *Exchange of Nutrients and Trace Metals between Marsh Sediments and Estuarine Waters- A Field Study. Final Completion Report.*, Water Resources Research Institute, Report No. 63; WRRI: 1-98.
- Geldreich, E. E., 1981.,** *Microbiology of Water.*, Journal of the Water Pollution Control Federation (Literature Review Issue), Vol. **53**, No. 6: 1083- 1098.
- Geldreich, E. E., 1982.,** *Microbiology: Water.*, Journal of the Water Pollution Control Federation (Literatura Review Issue)., Vol. **54**, No. 6: 931- 943.
- Gerringa, L. J. A., 1990.,** *Aerobic degradation of organic matter and mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine desiment slurries.*, Mar. Chem., **29:** 355- 374.

- Gibbs, R. J., 1977.,** *Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers.*, Geol. Soc. Am. Bull., **88**: 829- 843.
- Gilbert, H., 1990.,** *Nutritive elements (N and P), heavy metals (Zn, Cu, Pb and Hg) and plant productivity in an intertidal freshwater marsh, Quebec (Quebec).*, canadian- Journal-of-Botany., **68**, 4: 857- 863.
- Gocke, K., Rheinheimer, G., 1988.,** *Microbial Investigations in Rivers: VII. Seasonal variations of Bacterial Numbers and activity in Eutrophied Rivers of Northern Germany.*, Archiv fuer Hydrobiologie AHYBA4., Vol. **112**, No. 2: 197- 219.
- Goldberg, 1963., En: Rodier, J., 1978.,** *Análisis de las aguas. Aguas naturales, aguas residuales, agua de mar.*, Edcs. Omega., Barcelona: 1022.
- Goldberg, E. D., 1954.,** *Marine geochemistry. Chemical scavengers of the sea.*, J. Geol., **62**: 249- 266.
- Golimowski, J., Merks AGA., Valenta, P., 1990.,** *Trends in the Heavy Metal Levels in the Dissolved and particulate Phase in the Dutch Rhine- Meuse (Maas) Delta.*, Science of the Total Environmental STENDL, Vol. **92**: 113- 127.
- Gomaa, M. N. E., 1995.,** *Recycling study of some heavy metals in the Egyptian aquatic ecosystem.*, Food Chemistry., **54** (3): 297- 303.
- Gómez Gallego, J., 1971.,** *Estudio de las condiciones oceanográficas en la ría de Arosa, en verano.*, Bol. Inst. Esp. Oceanogr., N° **147**: 39 pp.
- González, M. J., Fernández, M., Hernández, L. M., 1990.,** *Influence of acid mine water in the distribution of heavy metal in soils of Doñana National Park. Application of multivariate analysis.*, Environmental Technology (Lancaster UK)., vol. **11**, no. 11: 1027- 1038.
- González, N., González, G.D., García, C., Cabanas, J., 1979.,** *Dinámica de nutrientes en las rías de Arosa y Muros (NW España).*, Bol. Inst. Esp. Oceanogr., **195**: 1-35.
- González, N., Cabanas, J.M., García, C., González, J.J., (1983).,** *Influencia de las mareas sobre los parámetros oceanográficos en la ría de Arosa".*, Bol. Inst. Esp. Oceanogr., **1**: 65-71.
- González, N., Cabanas, J.M., Iglesias, M.L., Nunes, M.T., 1980.,** *Contribución al estudio de la ría de Betanzos (NW España): I Estudio de un foco de contaminación.*, Bol. Inst. Esp. Oceanogr., **5**: 77-87.

- González, N., Iglesias, M.L., Nunes, M.T., 1981.,** *Contribución al estudio de la ría de Betanzos (NW España): II Estudio de un foco de contaminación en época seca.*, Bol. Inst. Esp. Oceanogr. **6**: 3-15.
- Grant, A., 1990.,** *Multivariate statistical analysis of sediment geochemistry.*, Mar. Pollut. Bull., **21** (6): 297- 299.
- Graña, J., Macias, F., 1984.,** *Equilibrios de oxidación- reducción en sistemas de estuario.*, Publ. Sem. Est. Galegos. Cuadernos da Area de Ciencias Marinas., **81**: 45- 65.
- Grinshaw, H. J., Rosen, M., Swift, D. R., Rodberg, K., Noel, J. M.,** *Marsh phosphorus concentrations, phosphorus and species composition of Everglades periphyton communities.*, Arch. Hydrobiol., **128** (3): 257- 276.
- Groot, A. J., Zschupe, K. H., 1981.,** *Contribution to the standardization of the methods of analysis for heavy metals in sediments.*, Rapp. P-v. Réun. Cons. int. Explor. Mer., **181**: 111- 122.
- Groot, A.J., 1966.,** *Mobility of trace metals in deltas.* In: Van Straaten, L.M.J.U. (ed) Meeting Int. Comm. Soil. Sci., Aberdeen, Trans. Comm. II&IV: 267- 297.
- Guerzoni, S., Frignani, M., Giordani, P., Frascari, F., 1984.,** *Heavy Metals in Sediments from Different Environments of a Northern Adriatic Sea Area, Italy.*, Environmental Geology and Water Science., Vol. 6, No. 2: 111- 119.
- Guigou, B., Thonelier, B., Duzan, B., Felix- Faure, B., 1989.,** *Pour valoriser les analyses de sol.*, Purpan, **134**: 3- 88.
- Guitián Ojea, F., 1974.,** *Itinerarios de los suelos en Galicia.*, Monografía. Dpto.Edafología., Univ. Santiago., **26**, 203 pp.
- Guitián, F., Carballas, T., 1976.,** *Técnicas de análisis de suelos.*, 2º Ed. Pico Sacro: Santiago de Compostela.
- Gulliver, F.P., 1889.,** *Shoreline topography.* Proc. Am. Acad. Sci., **34**: 149-258.
- Guy, R. J., Chakrabarti, C. L., 1975.,** *Distribution of metal ions between soluble and particulate forms.*, Abstr. Int. Conf. Heavy Metals Environ., Toronto D-29- 30.
- Hakanson, L., 1980.,** *An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach.*, Wat. Res., **14**: 975- 1001.
- Halen, H., Van Bladel, R., Cloos, P., 1991.,** *Relations pH-adsorption du cuivre, du zinc et du cadmium pour quelques sols et minéraux argileux.*, Pedologie., **41** (1): 47- 68.

- Hall, D. M., Amy, P. S., 1990.,** *Microbiology and Water Chemistry of Two Natural Springs Impacted Central Nevada.*, Great Basin Naturalist GRBNAR., Vol. 5, No. 3: 289- 294.
- Harrison, W. G., 1974.,** *Nitrogen Budget of a North Carolina Estuary.*, Phd Thesis, 1974, 172 pp.
- Hart, B. T., 1982.,** *Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: A review.* In: Sly, P. G. (ed)., *Sediment/ freshwater interaction.*, Dev. In Hydrobiol. Junk, The Hague, vol. 9: 299- 313.
- Hart, B. T., Day, G., Hharp- Paul, a., Beer, T., 1988.,** *Water quality variations during a flood event in the Annan River, North Queensland.*, Aust. J. Mar. Freshwat. Res., vol. 39, no. 2: 225- 243.
- Havelka, B., Hlusek, J., Minxova, I., 1986.,** *Results of Chemical Analyses of Waters in the Jevisovka and Frysavka Rivers.*, Acta Universitatis Agriculturae AUAAB7, Vol. 34, No. 1: 155- 162.
- Hazen, A., 1896.,** *The measurement of the colors of natural waters.*, J. Am. Chem. Soc., 18: 264.
- Heckman, C. W., 1990.,** *Fate of Aquatic and Wetland Habitats in an Industrially Contaminated Section of the Elbe Floodplain in Hamburg.*, Archiv. Fuer Hydrobiologie, Supplement AHBSA8, Vol. 75, No. 2: 133- 250.
- Hem, J. D., 1978.,** *Redox processes at surfaces of Manganese oxide and their effects on aqueous metal ions.*, Chem. Geol., 21: 199- 218.
- Hill, A. R.,** *Nitrate- Nitrogen Mass Balances for Two Ontario Rivers.*, In: Dynamics of Lotic Systems, Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.: 457- 477.
- Hobbie, J. E., 1976.,** *Nutrients in Estuaries.* Oceanus., vol. 19, No. 5: 41- 47.,
- Hobrough, J. E., Frost, S., 1980.,** *Changes in Nutrient Ion Level of Substrates and Stream Water Due to Land Management in Northumberland.*, Environmental Pollution (Series A)., 23 (2): 81- 93.
- Holmes, C. W., 1986.,** *Trace metal seasonal variations in Texas marine sediments.*, Mar. Chem., 20: 13- 27.
- Hornor, S. G., 1974.,** *The Effect of a Municipal effluent on the Microbial populations of the Willimantic/Shetucket Rivers.*, Master of Science Thesis, 1974. 117 pp.



- Horowitz, A. J., Elrick, K. A., 1988.,** *Interpretation of bed sediment trace metal data: methods for dealing with the grain size effect.*, In: Chemical and Biological characterization, Lichtenberg, J. J., Winter, C., Franklin, L. J., (eds).
- Hoshika, A., Shiozawa, T., 1986.,** *Heavy metals and accumulation rates of sediments in Osaka Bay, the Seto Inland Sea, Japan.*, J. Ocean. Soc. Japan., **1**: 39- 52.
- Hung, T. C., 1987.,** *Study on heavy metals in rivers and estuaries of western Taiwan.*, Sustainable clean water. Proceedings of the regional workshop on limnology and water resources management in the developing countries of Asia and the Pacific, 29 Nov- 5 Dec 1982. Univ. of Malaya, Kuala Lumpur., *Ergeb. Limnol.* /*Adv. Limnol.*, no. 28: 181- 192.
- Hunter, K. A., 1983.,** *On the estuarine mixing of dissolved substances in relation to colloid stability and surface properties.*, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **47**: 467- 473.
- Hütter, L. A., 1984.,** *Wasser und Wasseruntersuchung.* Verlag Diesterweg/ Salle/ Sauerländer., Frankfurt.
- IGME.,** Mapa Tectónico de la Península Ibérica., 1976.
- Ilosvay, M. L., 1889.,** *Bull. Soc. Chim. France.*, **3**: 347- 357.
- Irmer, U., Knauth, H. D., Weiler, K., 1988.,** *Influence of suspended particulate matter regime on the heavy pollution of the tidal River Elbe at Hamburg.*, *Z. Wasser- Abwasser- Forsch./ J. Water Wastewater Res.*, vol. **2**, no. 6: 236- 240.
- Irwin, G. A., 1976.,** *Water- Quality Investigation, Salinas River, California.*, *Water – Resources Investigations* 76- 110, November 1976, 41 pp.
- Isaacs, M. L., 1924.,** *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **6**: 157- 168.
- ISSS. Working Group R. B., 1998.,** *World Reference Base for Soil Resources* (J. A. Deckers; F. O. Nachtergaele and O. C. Spaargaren, Eds.). ISSS I C and FAO. ACCO. Leuven.
- Jacobs, L., Emerson, S., Skei, J., 1985.,** *Partitioning and transport of metal across the  $O_2/H_2S$  interface in a permanently anoxic basin: Framvaren fjord, Norway.*, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **49**: 1433. 1444.
- Jenne, E. A., 1977.,** *Trace elements sorption by sediments and soil- sites and processes.* In: Chappel, W., Petersen, K., (eds) *Symp. Molybdenum*, vol 2., Marcel Dekker: New York, pp 425- 553.

- Jensen, S., Jernelöv, A., 1967.,** *Biosynthesis of methyl mercury.*, Nordforsk Inform., 10: 4- 12.
- Jinghua, W., Yongke, L., 1983.,** *Investigation of the water Quality and Pollution in the Rivers of the Proposed Water Transfer Region.*, In: Long- Distance Water Transfer: A Chinese Case Study and International Experiences, Tycooly International Publishing Ltd.: Dublin, Ireland.: 361- 371.
- Joseph, K. O., Srivasta, J. P., 1993.,** *Pollution of stuarine systems: heavy metal contamination in the sediments of stuarine systems around Madras.*, Journal of the Indian Society of Soil Science., 41 (1): 79- 83.
- Jouanneau, J. M., Etcheber, H. M., Latouche, C., 1983.,** *Impoverishment and decrease of metallic elements associated with suspended matter in the Gironde estuary.* In: Wong, Boyle, Bruland, Goldberg (eds.). Trace metals in sea water., Plenum Publishing Corp., 245- 263.
- Kamprath, E. J., 1967.,** *Soil acidity and response to liming.*, Int. Soil Testing Tech. Bull 4.
- Kamprath, E. J., Watson, M. E., 1980.,** *Conventional soil and tissue test for assessing the Phosphorus status of soils.* In: The roles of Phosphorus in agriculture., Khasawneh, F. E., Sample, E. C., Kamphrath, E. J., (Eds.). Am. Soc. Agron: Madison, Wi.
- Katz, A., Kaplan, I. R., 1981.,** *Heavy metals behaviour in coastal sediments of Southern California: A critical review and synthesis.*, Mar. Chem., 10: 261- 299.
- Kauss, 1983.,** *Studies of Trace Contaminants, Nutrients, and Bacteria Levels in the Niagara River.*, Journal of Great Lakes Research (Buffalo)., 9 (2): 249- 273.
- Kern, U., Westrich, B., 1995.,** *Sediment contamination by heavy metals in a lock-regulated section of the River Neckar.*, Marine and Freshwater Research., 46 (1): 101- 106.
- Ketchum Bostwick, H., 1969.,** *Eutrophication of estuaries.*, Eutrophication: causes, Consequences, Correctives, pp.197- 209., Printing and Publishing Office., National Academy of Sciences: Washington, D C.
- Khalid, R. A., Gambrell, R. P., Patrick, W. H., 1981.,** *Chemical availability of Cadmiun in Mississippi river sediment.*, J. Environ. Qual., 10: 523- 528.

- Kikuchi, E., Kurihara, Y., 1981.,** *Effect of River Discharge on the Distribution Pattern of Dissolved Constituents in the Gamo Estuary, Miyagi Prefecture.,* Japanese Journal of Limnology., Vol. **42**, No. 2: 100- 107.
- Kitson, R. E., Mellon, M. G., 1944.,** Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**: 379.
- Klebovich, V. V., 1990.,** *Some physico-chemical and biological phenomens in the salinity gradient.,* Limmnologica (Berlin)., **20**: 5- 8.
- König, W., 1904.,** J. Prakt. Chemie., **69**: 105- 137.
- Koussouris, T. S., Diapoulis, A. C., Bertahas, I.T., Gritzalis, K. C., 1989.,** *Self-Purification Processes Along a Polluted River in Greece.,* Water Science and Technology WSTED4, Vol. **4**, No. 12: 1869- 1872.
- Kranck, K., 1984.,** *The role of flocculation in the filtering of particulate matter in estuaries.* In: Kennedy, V. S. (ed) *The estuary as a filter.,* Academic Press. 159- 175.
- Krauskopf, K. B., 1956.,** *Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea-water.,* Geochim. Cosmochim. Acta., **9**: 1- 32.
- Kunishi, H. M., 1988.,** *Sources of Nitrogen and Phosphorous in an Estuary of the Chesapeake Bay.,* Journal of Environmental Quality JEVQAA, Vol. **17**, No. 2: 185- 188.
- Kuo, S., Baker, A. S., 1980.,** *Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils.,* Soil Science Society of America Journal., **44** (5): 969- 974.
- Kushner, D. J., 1974.,** *Microbial Dealings with Heavy Metals.,* In: proceedings of the International Conference on Transport of Persistent Chemicals in Aquatic Ecosystems held in Ottawa, Canada May 1- 3, 1974. P II-59-II-63.
- Laane, R. W. P. M., van der Meer, J., de Vries, A., van der Giessen, A., 1990.,** *Monitoring the Progress of Attempts to Reduce Nutrient Load and Inputs of Certain Compounds in the North Sea by 50 %.,* Environmental Management EMNGDC., Vol. **14**, No. 2: 221- 227.
- Latouche, C., Jouanneau, J. M., 1981.,** *Evolution of trace metals in connection with the suspended particle phase at the freshwater-seawater interface: the Gironde river-estuary system.,* Oceanis (Doc. Oceanogr.), **6**: 621- 636.
- Lavín, A., Díaz del Río, G., Cabanas, J. M., Casas, G., 1991.,** *Afloramiento en el noroeste de la península Ibérica. Índices de afloramiento para el punto 43*

- grados N y 11 grados W periodo 1966- 1989.*, Inf. Téc. Inst. Esp. Oceanogr., **91**: 40 pp.
- Lee, H., Swartz, R. C., 1980.**, *Biological distribution of pollutants in marine sediments. 2 biodeposition and bioturbation.* In: Baker, R. A. (ed). Contaminants and sediments. Vol. 2. Analysis, chemistry, biology., Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Michigan. 555- 606.
- Leithe, Wolfgang., 1970.**, *Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs (CBS-Wert) in Wässern.*, Von Wasser, **37**: 106-122.
- Levison, A. A., 1974.**, *Introduction to exploration geochemistry.* Applied Publ. Ltd: Calgary, Alberta. 612 pp.
- Liste, H. H., Khon, S., 1994.**, *Comparative investigation on the microbiology of natural and degraded low marshy soil.*, Microbiological Research., **149**: 1, 85-88.
- López,A., García, C., Macias, F., 1985.**, *Meteorización de las granulitas de Cabo Ortegal.*, Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe., **9**: 423- 446.
- Loring, D. H., 1981.**, *Potential bioavailability of trace metals in eastern canadian estuarine and coastal sediments.*, Rapp. P.-v. Réun. Cons. Int. Explor. Mer., **181**: 93- 101.
- Loring, D. H., 1984.**, *Trace metals geochemistry of sediments from Baffin bay.*, Can. J. Earth Sci., **21**: 1368- 1378.
- Loring, D. H., 1990.**, *Litium- a new approach for the granulometric normalization of trace metal data.*, Mar. Chem., **29**:155- 168.
- Loring, D. H., Rantala, R. T., Morris, A. W., Bale, A. J., Howland, R. J. M., 1983.**, *Chemical composition of suspended particles in an estuarine turbidity maximum zone.*, Can. J. Fish. Aquat. Sci., **40** (Suppl. 1): 201- 206.
- Luoma, S. N., Bryan, G. W., 1981.**, *A statistical assessment on the form of trace metals in oxidized estuarine sediment employing chemical extractants.*, Sci. Tot. Environ., **17**: 165- 196.
- Luoma, S. N., 1990.**, *Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments.* In: Furness, R. W., Rainbow, P. S. (eds). Heavy metals in the marine environment. CRC Press, Inc: Boca Raton, Florida. 51- 56 pp.

- Luoma, S. N., Bryan, G. W., 1982.,** *A statistical assesment factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve Scrobicularia plana and the polychaete Nereis diversicolor.,* Estuar. Coast. Shelf Sci., **15** (1).
- Luoma, S. N., Davies, J. A., 1983.,** *Requeriments for modeling trace metal partioning in oxidized estuarine sediments.,* Mar. Chem., **12**: 159- 181.
- Luoma, S. N., Ho, Y. B., Bryan, G. W., 1995.,** *Fate, bioavailability and toxicity in estuarine enviroments.,* Trace Metals in the Aquatic Enviroment. Proceedings of the Third International Conference Held in Aarrhus, 16- 20 May. 1994., Philiphs, D. J. H., Rainbow, P. S., eds., vol. **31**, no. 1-3: 44- 54.
- Macías Vázquez, F., Calvo de Anta, R., 1992.,** *Suelos de la Provincia de La Coruña.,* Imprenta Provincial: La Coruña.,85 pp.
- Macías, F., Calvo de Anta, R., García-Rodeja, E., Silva, B., 1982.,** *El material original: su formación e influencia en las propiedades de los suelos de Galicia.,* An. Edaf. Agrob., **41**: 1747-1768.
- Macías, F., García, C., Gimenez de Azcarate, M., Villar, M.C., 1980.,** *El factor material de partida en los suelos de As Mariñas. 1. Alteración de las rocas metabásicas.,* Cuad. Lab. Xeol. Laxe., **1**: 205-222.
- Macias, F., García-Rodeja, E., García Paz, C., 1981.,** *Mineralogía de las arcillas en suelos y alteraciones sobre materiales graníticos de Galicia.,* Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe., **3**: 387- 414.
- Macías, F.,1990.,** *El uso del suelo en Galicia.,* Congreso de Cultura Galega.
- Marek, J., Szulkowska-Wojaczek, E., 1990.,** *Water Quality in the Barycz River and Its Tributaries Within the Area of the Low Silesian Commercial Fishery Farm in Milicz.,* Roczniki Nauk Rolniczych, Seria H: Rybactwo RNRB9., **102** (2): 23-40.
- Manrique Fournier, A., Arroyo González, I., Nebreda Conesa, A Mª., Rodríguez Ruiz, J., 1985.,** *Niveles de metales pesados en los sedimentos actuales del Parque Nacional de Doñana.,* Comunicaciones INIA. Serie Recursos Naturales., **38**: 5- 67.
- Martincic, D., Kwukal, Z., Stoeppler, M., Branica, M., 1989.,** *Trace metals in sediments from the Adriatic Sea.,* Sci. Total Environ., **84**: 135- 147.

- Mayer, L. M., 1982.,** *Retention of riverine iron in estuaries.,* Geochim. Cosmochim. Acta., **46:** 1003- 1009.
- Mayer, L., Rossi, P. M., 1982.,** *Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration.,* J. Geochem. Explor., **16:** 77- 104.
- Mc Laren, R. G., Crawford, D. V., 1973.,** *Studies on copper. II. The specific adsorption of copper by soils.,* Journal-of-Soil-Science., **24** (4).
- Mc Laren, R. G., Crawford, D. V., 1974.,** *Studies on copper. II. The specific adsorption of copper by soils.,* Journal. Of.Soil.Science., **25:** 111- 119., In: Alloway, B. J., *Heavy Metals in Soils.,* Blackie Academic & Professional. p: 187.
- McDonald, D. B., 1973.,** *Some Chemical and Biological Characteristics of the Mississippi River Bordering Iowa.,* In: Water- 1972, AICHE SYMPOSIUM SERIES NO. 129, VOL. **69:** 380-372.
- McKenzie, R. M., 1980.,** *The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron.,* Austr. J. Soil Res., **18:** 61- 73.
- Meade, R. H., 1972.,** *Transport and deposition of sediments in estuaries.,* Geol. Soc. Am. Mem., **133:** 91- 120.
- Mehlich, A., 1978.,** *New extractant for soil test evaluation of phosphorus, potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese and zinc.,* Comm. Soil Sci. Plant. Anal., **9:** 477- 492.
- Mensching, H., 1961.,** *Die Rías der Galicisch-Asturischen Küster Spaniens.,* Erdkd., **15:** 210-224.
- Merry, R. J., Tiller, K. G., Alston, A. M., 1983.,** Austr. J. Soil Sci., **21:** 549- 561., In: Alloway, B-J., *Heavy Metals in Soils.,* Blackie Academic & Professional., p: 206.
- Messenger, A., L., 1981.,** *Comparison of Sealed Digestion Chamber and Standard Method COD Tests.,* Journal Water Pollution Control Federation., Vol. **53,** N° 2: 232- 236.
- Meybeck, M., 1982.,** *Carbon, Nitrogen and Phosphorous transport by world rivers.,* Am. J. Sci., **282:** 401- 450.
- Meybeck, M., Cauwet, G., Dessery, S., Somville, M., Goulet, D., 1988.,** *Nutrients (Organic C, P, N, Si) in the Eutrophic River Loire (France) and Its estuary.,* Estuarine, Coastal and Shelf Science ESCCD3, Vol. **27,** No. 6: 595- 624.



- Mhatre, G. N., 1991.,** *Bioindicators and biomonitoring of heavy metals.*, Journal of Environmental Biology., **12**: 201- 209. In: Pankkhurts, C. E., Doube, B. M., Gupta, V. V. S. R. Biological Indicators of Soil Health. CAB International. 352.
- Millward, G. E., Turner, a., Glasson, D. R., Glegg, G. A., 1990.,** *Intra- and inter-estuarine variability of particle microstructure.*, Sci. Tot. Environ., **97/98**: 289-300.
- Modamio, X., 1986.,** *Heavy metals distribution in the mouth of the Besos and Llobregat rivers (Western Mediterranean).*, Invest. Pesq. (Barc.), vol **50**, no. 2: 203- 211.
- Monnier, G., 1989.,** *Le status organyques des sols: indicateur et facteur de fertilité.*, Cultivar., **254**: 20- 21.
- Morel, F., McDuff, R. E., Morgan, J. J., 1973.,** *Interactions and chemostasis in aquatic chemical systems. Role of pH, pE, solubility and complexation.*, In: Singer, P. C., (ed). Trace metals and metal-organic interactions in natural waters., Ann Arbor Sci. Publ: Ann Arbor, Michigan. 157- 200 pp.
- Morris, A. W., Bale, A. J., Howland, R. J. M., 1982.,** *The dinamics of estuarine manganese cycling.*, Estuar. Coast. Shelf Sci., **14**: 175- 192.
- Morris, A. W., Bale, A. J., Howland, R. J. M., Loring, D. H., Rantala, R. T. T., 1987.,** *Controls of the chemical composition of particle populations in a macrotidal estuary (Tamar estuary, U.K.).*, Continental Shelf Res., **7**: 1351-1355.
- Mouriño, C., Fraga, F., 1982.,** *Hidrografía de la ría de Vigo.*, 1976-1977. Influencia anormal del río Miño., Inv. Pesq., **46**: 459-468.
- Mueller, J. A., Anderson, A. R., Jeris, J. S., 1975.,** *Contaminants Entering the New York Bight: Sources, Mass, Loads, Significance.*, In: Middle Atlantic Continental Shelf and the New York Bight', Proceedings of symposium, held in New ', Proceedings of symposium, held in New York, NY, 3-5 Nov. 1975, M. Grant Gross (Ed.) American Society of Limnology and Oceanograpgy, Inc. Special Symposia.
- Mullen, M. D., Worf, D. C., Beveridge, T. J., Bailey, G. W., 1992.,** *Sorption of heavy metals by the soil fungi Aspergillus niger and Mucor roaxii.*, Soil. – Biol. – Biochem., vol. **24**, no. 2: 129- 135.

- Müller, G., 1979.,** *Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins- Veränderungen seit 1971., Umschau., 79: 778- 783.*
- Naganuma, K., Okazaki, M., Yonebayashi, K., Kyuma, K., Vijarnson, P., Abu-Bakar, Z., 1992.,** *Surface Charge and Adsorption Characteristics of Copper and Zinc on Tropical Peat Soils., Soil Sci. Plant. Nutr., 39 (3): 455- 462.*
- Naiman, R. J., Sibert, J. R., 1978.,** *Transport of Nutrients and Carbon from the Nanaimo River to its Estuary., Limnology and Oceanography., Vol. 23, No. 6: 1183- 1193.*
- Nakajima, T., 1979.,** *Denitrification by the Sessile Microbial Community of a Polluted River., Hydrobiologia., Vol. 66, No. 1: 57- 64.*
- Nakashima, S., Sturgeon, R. E., Willie, S. N., Berman, S. S., 1988.,** *Acid digestion of marine samples for trace element analysis using microwave heating., Analyst., 113: 159- 163.*
- Narwal, R. P., Singh, B. R., 1995.,** *Sorption of Cadmium, zinc, copper and lead by soils developed on alum sales and other materials., Norwegian Journal of Agricultural Sciences., 9 (3-4): 177- 188.*
- Newman, S., Reddy, K. R., Debusk, W. F., Wang, Y., Shin, G., Fisher, M. M., 1997.,** *Spatial distribution of soil nutrients in a northern Everglades marsh: Water conservation area I., Soil Sci. Soc. of Am. J., 61 (4): 1275- 1283.*
- Nicholls, K. H., Robinson, G. W., Taylor, R., Carney, E. C., 1988.,** *Phytoplankton and Phosphorus in Southern Georgian Bay, 1973- 1982, and Implications for Phosphorus Loading Controls., Hydrobiologia HYDRB8., Vol. 163: 85- 93.*
- Nipkow, F., 1920.,** *Vorläufige Mitteilungen über Untersuchungen des Schlammabstzes in Zürichsee., Z. Hydrol., 1: 1- 23. In: Förstner, 1989.*
- Noel, J. G., Simard, R. E., 1975.,** *Degree of pollution of the Saint Lawrence river from repentigny to montmagny., Nat. Can. (QUE) 102 (2): 199- 208.*
- Nonn, H., 1966.,** *Les régions cotières de la Galice (Espagne). Étude géomorphologique. Pub. Fac. Lettres Univ. Strasbourg. Th. Doc. 591 pp.*
- Nordstrom, 1982.,** *Aqueous Pyrite Oxidation and consequent formation of secondary iron minerals. In: Acid Sulphate Wheatering Soil Science of America.*
- Olsen, S. R., Cole, V., Watanabe, F. S., 1954.,** *Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. USDA Circ. 939.*

- Olson, R. A., Andersdon, F. N., Frank, K. D., grabousli, P. H., Rhen, G. W., Shapiro, C. A., 1987.,** *Soil Testing interpretation: sufficiency vs. Build-up and maintenance. Soil testing: sampling, correlation, calibration and interpretation.* SSSSA. Spe. Publ. n° 21: 41- 52.
- Orive, E., Basaguren, A., G. de Bikuña, B., Cacho, M., 1989.,** *A comparative study of water mineralization and nutrient status in the main watert courses of Biscay (Basque Country).*, Wat. Res. , Vol. **23**: 705- 710.
- Orive, E., Basaguren, A., 1989.,** *Cambios espacio temporales en la composición química de los ríos Cadagua, Butron, Oka, Lea y Artibai.*, Ecología, N° 3: 63- 74.
- Ortiz, R., Alvarez Rogel,J., Alcaraz, F., 1995.,** *Soil-Vegetation Relationships in two coastal Salt Marshes in Southeastern Spain.* Arid. Soil Res. Rehab., **9**: 481- 493.
- Osman, M. M., Dorgham, M. M., 1987.,** *Environmental Conditions in Abur Kir Bay, East of Alexandria: I. Physico-chemical Characteristics and Water Circulation.*, Chemosphere CMSHAF., Vol. **6**, Nos. 2/3: 361- 368.
- Ota, A. Y., Schemel, L. E., Hager, S. W., Harmon, D. D., 1986.,** *Physical and Chemical data for the Sacramento River at Rio Vista, California, November 1983 Through November 1984.* USGS Open File Report 86- 229., 1986, 33 pp.
- Ott, A. N., 1990.,** *Nutrient Loading Status of the Conestoga River basin, 1985- 1989.*, Susquehanna River Basin Commission Publication, No. 13.: 11 pp.
- Ott, A. N., Takita, C. S., Edwards, R. E., Bollinger, S. W., 1988.,** *Preliminary Analysis of Nutrient Monitoring Data for the Susquehanna River and Selected Tributaries: January 1, 1985- December 31, 1987.*, Susquehanna River Basin Commission Publication No. 120, April 1988: 21 pp.
- Otto, L., 1975.,** *Oceanographyc of the Ría de Arosa (NW Spain).*, Koninklijk Nederlands Meteor. Ins. Medelingen., **96**: 210 pp.
- Pado, R., Palowska- Cwiewk, L., Szwagrzyk, J., 1995.,** *Heavy metals detoxification in soil peformed by sulfate- reducing bacteria.*, Ekologia Polska., **42** (1-2): 103- 123.
- Paetzel, M., Schrader, H., 1991.,** *Heavy metals (Zn, Cu, Pb) accumulation in the Barnesfjord: Western Norway.* Norsk Geologisk Tidsskrijt., **71**: 65- 73.

- Pandey, B. K., Sarkar, U. K., Bhowmik, M. L., Tripathi, S. D., 1995.,** *Accumulation of heavy metals in soil, water, aquatic weed and fish samples.*, Journal of Environmental Biology., **16**(2): 97- 103.
- Pannekoek, A.J., 1966.,** *The Ría problem.*, Tids. V. Het. Konin. Nederl. Aard. Genoot., **83** (3): 289-297.
- Pannekoek, A.J., 1970.,** *Additional geomorphological data on the Ría de Arousa area western Galicia (Spain).*, Leid. Geol. Medel., **37**: 185- 194.
- Pascual, J.R., 1987.,** *Un modelo de circulación inducida por el viento en la ría de Arosa (NW de España).*, Bol. Inst. Esp. Oceanogr., **4**: 107-120.
- Paulson, A. J., Curl, H. C. Jr., Feely, R. A., 1989.,** *Estimates of trace metal inputs from non-point sources discharged into estuaries.*, Mar. Pollut. Bull., vol. **20** , no. 11: 549- 555.
- Pearson, E. A., Carter, R., 1964.,** *On eddy diffusivity and current determination in outfall desing.*, Poll. Mar. par Microorg. Et Prod. Pétr. Mónaco. Abril 1964.: 25- 34. In: La polución de las aguas marinas., Edcs. Omega: Barcelona. 131 pp.
- Pérez Alberti, A., Díaz-Fierros Viqueira, F., y al., 1982.,** *Xeografía de Galicia.*, Tomo I: *O medio.*, Salvora: La Coruña.
- Pérez, F., Mouriño, C., Fraga, F., 1987.,** *Influencia de los efluentes terrestres en los nutrientes de la ría de Vigo.*, II Seminario de Química Marina., Univ. De Cádiz.
- Petersen, J. C., 1990.,** *Trends and Comparison of Water Quality and Bottom Material of Northeastern Arkansas Streams, 1974-85, and Effects of Planned Diversions.*, USGS Water-Resources Investigations Report 90-4017. 215 pp.
- Pichtel, J. R., Dick, W. A., McCoy, E. L., 1989.,** *Binding of iron from pyritic mine spoil by water soluble organic materials extracted from sewage sludge.*, Soil Science **148**.
- Plymouth Marine Laboratory., 1988.,** *Sediment pollutant interactions in estuaries.* Report Contract No.: PEDC 7/2/51.
- Ponnamperuma, F. N., Attandana, T., Beye, G., 1973.,** *Amelioration of three acid sulphate soils for lowland rice.*, In: Dost ed. Acid sulphate soils. Proceedings of the First Int. Symp. Publ 18 ILRI Wageningen 1973.
- Porta, J., López Acevedo, M., Rodríguez, R., 1986.,** *Técnicas y experimentos en Edafología.*, Col. Of. Eng. Agròn. de Catalunya.

- Porta, J., López- Acevedo, M., Roquero, C., 1994.,** *Edafología para la Agricultura y el Medio Ambiente.*, Mundi- Prensa: 208, 221, 738.
- Postma, H., 1967.,** *Sediment transport and sedimentation in the marine environment.*, In: Lauff, G. H. (ed) *Estuaries.*, AAAS-Publ., **83**: 158- 179.
- Prego, R., 1990.,** *Las sales nutrientes en las Rías gallegas.*, Informes técnicos de Scientia Marina., **157**: 31 pp., Instituto de Ciencias del Mar (CSIC). Barcelona.
- Presley, B.J., Trefry, J. H., Shokes, R.F., 1980.,** *Heavy metals inputs to Mississippi delta sediments.*, Wat. Air. Soil Pollut., **13**: 481- 494.
- Prohic, E., Jurasic, M., 1989.,** *Heavy metals in soils. Problems concerning determination of anthropogenic influence. Study in the Krka river estuary, Eastern Adriatic coast, Yugoslavia.*, Environ. Geol. Water Sci., **13**: 145- 151.
- Puig, M. A., Armengol, J., González, G., Penuela, J., Sabater, S., 1987.,** *Chemical and Biological Changes in the Ter River Induced by a series of Reservoirs.*, In: *Regulated Streams: Advances in Ecology.* Plenum Press., New York: 373- 382.
- Purves, D., 1985.,** *Trace Element Contamination of the Environment.*, Elsevier, Amsterdam. In: Parkhurst, C. E., Doube, B. M., Gupta, V. V. S. R., *Biological Indicators of Soil Health.* CAB International. 356.
- Quentin, K. E., Pachmayr, F., 1961.,** *Vom Wasser.*, **28**: 79- 93.
- Ramos, L., Hernández, L. M., González, M. J., 1994.,** *Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near Doñana National Park.*, Journal of Environmental Quality., **23** (1): 50- 57.
- Rapin, F., Förstner, U., García, I. J., Nembrini, G., 1982.,** *Étude de la repartition des métaux lourds dans les sédiments superficiels de la Baie des Anges (Méditerranée, France) par spéciation chimique.*, VI Journées Etud. Pollutions, Cannes, C.I.E.S.M., p: 107- 114., In: Ramos, L., Hernández, L. M., González, M. J., 1994., *Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near Doñana National Park.*, Journal of Environmental Quality., **23** (1): 50- 57.
- Rapin, S., Fermex, F., 1981.,** *Teneurs en métaux lourds dans les sédiments des Baies de Nice et de Villafranche-Sur-Mer (Mediterranée, France). Origine des contaminations.*, Rev. Int. Oceanogr. Med. ,Tomes **LXIII-LXIV**: 85-95.

- Real, C., Barreiro, R., Carballeira, A., 1990.,** *Metales en sedimentos superficiales de la Ría de Puente deume, La Coruña.*, Thalassas, 8: 35- 44.
- Reddy, M., 1978.,** *Final report sediment nutrients and metals and water column heavy metal characterization in the Genesee river pilot, watershed study for pluarq fask.*, March, 49pp.
- Redfield, A. C., Ketchum, B. H., Richard, F. A., 1963.,** *The influence of organisms on the composition of sea-water.*, pp 26-77 In: The Sea., M. N. Hill., Ed. Interscience Publisher. 554 pp.
- Reuter, R., Wright, R. F., Förstner, U., 1981.,** *Distribution and chemical forms of heavy metals in sediment cores from two Norwegian lakes affected by acid precipitation.*In: Procc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment., Amsterdam, 318- 321.
- Rico, M. C., Hernández, L. M., González, J., 1989.,** *Water Contamination by Heavy Metals (Hg, Cd, Pb, Cu and Zn) in Doñana National Park (Spain).*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology BECTA6, Vol. 42, No. 4: 582- 588.
- Richards, L. E., ed. 1973.,** *Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos.*, Limusa. México.
- Richthoffen von, F., 1896.,** *Fürer für Forschungsreisende.* Hannover, Jenecke. 734 pp.
- Ridgway., I. M., Price, N. B., 1987.,** *Geochemical associations and post- depositional mobility of heavy metals in coastal sediments: Loch Etive, Scotland.*, Mar. Chem., 21: 229- 248.
- Rince, Y., Guillaud, J. F., Gallenne, B., 1985.,** *Water Quality in an estaurine Environment: Annual Cycle of the Physical and Chemical Parameters of the Water of the Loire Estuary (Qualite des eaux en milieu estuarien: Suivi annuel de criteres physiques et chimiques dans les eaux de l'estuaire de la Loire).*, Hydrobiologia., Vol. 124, No. 3: 199- 210.
- Rorison, J. W., 1973.,** *The effect of soil acidity on the nutrient uptake and physiology of plants.* In: Dost ed. Acid sulphate soils. Proceedings of the First Int. Symp. Publ. 18 ILRI Wageningen, 1973.
- Russev, B. K., Janeva, I. J., Detcheva, R. B., 1984.,** *Characteristics of Autopurification in the Ossam River, a Tributary of the Danube (Einige*



- Besonderheiten in der Selbstreinigung des Donauzuflusses Ossam).*, Hydrobiology (Bulgarian Academy of Science), Vol. 21: 14- 28.
- Russo, L. W., Wustscher, H. K., Bistline, F. W., 1994.**, *Effects of three water sources on the incidence of Rio Grande gummosis i grapfruit groves.*, Proceedings-of-the-Florida-State-Horticultural-Society. 1993., 106: 35- 37.
- Saad, M. A. H., 1982.**, *Distribution of Nutrient salts in the Lower Reaches of the Tigris and Euphrates, Iraq.*, Water Supply and Management., Vol. 6, No. 5: 443- 453.
- Saava, A. E., Dynamics of the Number of Bacteria and Conversion of Readily Oxidizable Substances in Small Rivers.**, Water Resources., Vol. 8, No. 2: 195- 201., Ref. Translated from Vodnye Resursy, No. 2: 144- 150.
- Sager, M., Puckso, R., 1990.**, *Speciation of phosphorous in the altenworth- reservoir of the River Danube.*, Arch. Hydrobiol. Suppl., 84 (1): 21- 36.
- Salomons, W., Förstner, U., 1984.**, *Metals in the hydrocycle.*, Springer- Verlag: London. 349 pp.
- Salomons, W., Kerdijk, H., Pagee, H., van., Klomp, R., Schreur, A., 1988.**, *Behaviour and impact assessment of heavy metals in estuarine and coastal zonas.*, In: Metals in Coastal Enviroments of Latin America., Seelinger, V., de Lacerda, L. D., Patchineelam, S. R., (eds.) Springer- Verlag: London. 157- 198 pp.
- Salomons, W., Mook, W. K., 1980.**, *processes affecting trace metals in Lake Ijssel.*, Sci. Total Environ., 16: 217.
- Salter, P., Williams, J. B., 1967.**, *The influence of texture on the moisture characteristics of soil. IV. A method of estimating the available-water capacities of profiles in the field.*, J. Soil. Sci., 18: 174- 181.
- Santschi, P.H., 1983.**, *Particle flux and trace metal residence time in natural waters.*, Limnol. Oceanogr., 29: 1100- 1108.
- Sauerlandt, W., Beuwecke, H ., 1952.**, Z. Pflanz. Düng. Bodenk., 56: 204- 226.
- Sayre, W.E., Guy, H.P., Chamberlain, A.R., 1963.**, *Uptake and transport od radionuclides by stream sediments.*, US Geol. Surv. Prof. Pap., 433-A: 23 pp.
- Scheu, E., 1913.**, *Die Rias von Galicien ihr Werden und Vergehen.*, Zt. Ges. Erdk. Habilitationsschrift., 50 pp..

- Schneider, S., Schweisfurth, R., 1991.,** *Species and genera of enterobacteriaceae in River Neckar and after river bank filtration and their resistance patterns to antibiotics and heavy metal salts.*, Health-Related water Microbiology 1990., Water Sci. Technol., vol. 24, no. 2: 315- 320.
- Schreier, H., Erlebach, W., Albriggth, L., 1980.,** *Variations in Water Quality during Winter in Two Yukon Rivers with Emphasis on Dissolved Oxygen Concentration.*, Water Research., Vol. 14, No. 9: 1345- 1351.
- Schultzs, D. W., Ferraro, S. P., Ditsworth, G. R., Sercu, K. A., 1987.,** *Selected chemical contaminants in surface sediments of Commencement bay and Tacoma waterways, Washington, USA.*, Mar. Environ. Res., 22: 271- 295.
- Schurtz, H., 1902.,** *An der Riasküste Galicieus.*, Inst. Deutsch. Geogr. Bl., 25: 50-74.
- Shacklette, K. H., 1971.,** U.S. Geol. , Survey Proff. Paper, 574-D, 71. In: Bermejo-Barrera, A., *El Plomo, presencia y efectos. Métodos de análisis.*, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Santiago de Compostela., 1982: 25.
- Shephard, F.P., 1968.,** *Revised classification of marine shorelines.*, J. Geol., 45: 602-624.
- Shimmield, G.B., Pedersen, T.F., 1990.,** *The geochemistry of reactive trace metals and halogens in hemipelagic continental margin sediments.*, Rev. Aquat. Sci., 3 (2-3): 255- 279.
- Shimp, N. F., Schleicher, J. A., Ruch, R. R., Heck, D. B., Leland, H. V., 1971.,** *Trace element and organic carbon accumulation in the most recent sediments of southern Lake Michigan.*, Environ. Geol. Not., 41: 25.
- Sholkovitz, E. R., Copland, D., 1981.,** *The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in river water.*, Geochim. Cosmochim Acta., 45: 181- 189.
- Singh, N. K., Dutta, G. R., Singh, M., Kishore, K., 1989.,** *Assessment of water quality of the river Subernarekha at Ghatsila with reference to heavy metal pollution.*, J. Freshwat. Biol., vol. 1, no. 2: 113- 120.
- Sly, P. G., Hart, B. T., 1989.,** *Sediment/ Water interactions.*, Preceed. Fourth Int. Symp. Reprinted from Hydrobiol., Kluwer Academic Publ.: 176- 177.
- Soil Survey Staff. , 1996.,** *Keys to soil Taxonomy. Seventh edition. United States. Department of Agriculture. Washington DC, 2050.*

- Sommers, L. E., 1977.,** J. Environ. Qual., **6:** 225- 232. In: Alloway, B-J., *Heavy Metals in Soils.*, Blackie Academic & Professional., p: 212.
- Sposito, G., 1983.,** *Applied Environmental Geochemistry.*, Ed. Thornton, I. Academic Press: London., p: 123- 170. In: Alloway, B-J., *Heavy Metals in Soils.*, Blackie Academic & Professional., p: 21.
- Stevenson, F. J., Kidder, G., Tilo, S. N., 1967.,** *Extraction of organic nitrogen and ammonium from soil with hydrofluoric acid.*, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **31:** 71-76.
- Sundby, B., Gobeil, Ch., Silverberg, N., Mucci, A., 1992.,** *The phosphorous cycle in a coastal marine sediments.*, Limn. Ocean., **37** (6): 1129- 1145.
- Sundby, B., Silverberg, N., Chesselet, R., 1981.,** *Pathways of Manganese in an open estuarine system.*, Geochim. Cosmochim. Acta., **45:** 2377- 2384.
- Swaine, D. J., 1955.,** *Commonwealth Bur. Soil. Sci. Tech. Commun.*, 48. In: Bermejo-Barrera, A., *El plomo, presencia y efectos. Métodos de análisis.*, Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Santiago de Compostela. 1982. 25 p.
- Sylvester, M. A., 1986.,** *Water Quality of Streams in Santa Clara Valley, Santa Clara County, California.* USGS Water- Resources Investigation Report 86- 4196, 1986. 80 pp.
- Tabatabai, M. A., Van Bremner, J. M., 1972.,** *Analytical Methods for sulfur.*, Proceedings of Conference International Sulfur'82, 1.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1982.,** *Particulate trace metals speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration.*, J. Geochem. Explor., **16:** 77- 104.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1979.,** *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals.*, Anal. Chem., **5** (7): 844- 850.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., 1988.,** *Partitioning of trace in sediments.* In: Metal speciation: Theory, Analysis and Application. Kramer, J.R.; Allen, H.E. (eds). Lewis Publishers Inc., USA., 181-189.
- Tessier, A., Rapin, F., Carignan, R., 1985.,** *Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto Iron oxyhydroxides.*, Geochim. Cosmochim. Acta., **49:** 183- 194.

- Therriault, J. C., Lacroix, G., 1976.,** *Nutrients, Chlorophyll, and Internal Tides in the St. Lawrence Estuary.*, Journal of the Fisheries Research Board of Canada, Vol. **33**, No. 12: 2747- 2757.
- Thomas, R. F., Blakemore, L. C., Kinloch, D. I., 1980.,** *Flow-diagrams keys for "Soil Taxonomy". B. Soil moisture and temperature regimes, and diagnostic horizons and properties for organic soils.*, New Zealand Soil Bureau Scientific Report 39B.
- Tipping, E., 1981.,** *The adsorption of aquatic humic substances by iron hydroxides.*, Geochim. Cosmochim. Acta., **45**: 191.- 199.
- Torre Enciso., 1954.,** *Contribución al conocimiento morfológico y tectónico de la Ría de A Coruña.*, Bol. R. Soc. Hist. Nat. Secc. Geol., **52**: 21-51.
- Torre Enciso., 1958.,** *Estado actual del conocimiento de las Rías Gallegas.*, In: Galaxia (Ed.) Homenaxe a Otero Pedrayo. Vigo. 237- 250 pp.
- Trefy, J. H., Presley, B. J., 1982.,** *Manganese fluxes from Mississippi delta sediments.*, Geochim. Cosmochim. Acta., **46**: 1715- 1726.
- Turekian, K. K., 1977.,** *The fate of metals in the oceans.*, Geochim. Cosmochim. Acta., **41**: 1139- 1144.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K. H., 1961.,** *Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.*, Bull. Geol. Soc. Amer. ., **72**: 175- 192.
- U.S.D.A. ., 1975.,** FOREST SERVICE GENERAL TECHNICAL REPORT INT- 68. INTERMOUNTAIN FOREST AND RANGE EXPERIMENT STATION FOREST SERVICE U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE. *User Guide to Soils. Mining and Reclamation in the West.*
- UNESCO., 1979.,** *Ninth report of the joint panel on oceanographic tables and standards.*, Unesco Tech. Papers Mar. Sci. No. **30**: 32 pp. Ed. Unesco. París.
- Urrutia, M. M., 1989.,** *Procesos ácido- base en suelos de la provincia de La Coruña.* Tesis Doctoral. Facultad de Biología. Univ. de Santiago de Compostela.
- Vanney, J.R., Auxietre, J.L., Dunand, J.P., 1979.,** *Geomorphic provinces and the evolution of the northwestern Iberian continental margin.*, Ann. Inst. Océan. Paris., **55** (1): 5-20.
- Vidal Romaní, J.R., 1974.,** *Sedimentos marinos antiguos en la costa de A Coruña.*, Informe inédito. Deposit. Lab. Xeol. Laxe.

- Vidal Romaní, J.R., 1978.,** *Los depósitos sedimentarios del valle del Mero, A Coruña., Gallaecias., 2: 37-46.*
- Vidal Romaní, J.R., 1981.,** *Estado de los conocimientos sobre la variación del nivel del mar en Galicia durante el Cuaternario. Braña., 2: 69-83.*
- Vidal Romaní, J.R., Grajal, M., Vilaplana, J.M., Rodríguez, R., Macías, F., Fernández, S., Hernández Pacheco, E., 1979.,** *Procesos actuales: micromodelado en el granito de Monte Louro, Galicia, España. (Proyecto Louro). Actas Grup. Esp. Trab. Cuat., IV Reunión Nacional, Banyoles (Girona).*
- Vidal Romaní, J.R., Pérez Grajal, M., 1977.,** *Testimonios de climas semiáridos en el Cuaternario de Galicia., Actas Grup. Esp. Trab. Cuat., III Reunión Nacional, Zaragoza.*
- Vilas, F., Nombela, M., 1986.,** *The evolution of Corrubedo beach-lagoon complex and evidence of human occupation, Galicia NW Spain., Thalassas., 4 (1): 29-35.*
- Vilas, F., Nombela, M.A., 1985.,** *Las zonas estuarinas de la Costa de Galicia y sus medios asociados., Thalassas., 3 (1): 7-15.*
- Wafar, M. V. M., le Corre, P., Birrien, J. L., 1989.,** *Transport of Carbon, Nitrogen and Phosphorus in a Brittany River, France., Estuarine, coastal and Shelf Science ECSSD3, Vol. 29, No. 5: 489- 500.*
- Walker, T. A., O'Donnell, G., 1981.,** *Observations on Nitrate, Phosphate and Silicate in Cleveland Bay, Northern Queensland., Vol. 32, No. 6: 877- 887.*
- Watling, R. J., Emmerson, W. D., 1981.,** *A Preliminary Pollution Survey of the Papenkuils River, Port Elizabeth., Water SA, Vol. 7, No. 4: 211- 215.*
- Wedepohl, K. H., 1969.,** *Handbook of geochemistry. (ed) Springer- Verlag: Berlin., pp: 999.*
- Windom, H., Wallace, G., Smith, R., Dudek, N., Maeda, M., Dulmage, R., Storti, F., 1983.,** *Behaviour of Copper in southeastern United States estuaries., Mar. Chem., 12: 183- 193.*
- Wood, E. J. F., 1967.,** *Microbiology of Oceans and Estuaries., Amsterdam., Elsevier Publ. Co. Oceanogr. Ser.: 319.*
- Wu, Y., Chen, C., Wang, L., 1986.,** *Relationship Between Heavy Metal Pollution and Water Productivity in Xiamen Estuarine Harbor (in Chinese)., Oceanologia et Limnologia Sinica., Vol. 17, No. 3: 173- 184.*

- Yonesbayashi, K., Hattori, T., 1980.,** *Improvements in the method for fractional determination of soil organic nitrogen.*, Soil Sci. Plant. Nutr., **26**: 469- 481.
- Yoshikura, T., Oda, K., Iida, S., 1980.,** *The distribution and Seasonal Fluctuations of Heterotrophic Bacteria and Coliform Bacteria in the Rivers and Estuaries in Osaka City, Japan.*, Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries., Vol. **46**, No. 2: 231- 236.
- Zingde, M. D., Rodake, M. A., Mandalia, A. V., 1988.,** *Heavy metals in Mindhola River Estuary, India.*, Mar. Pollut. Bull., vol. **19**, no. 10: 538- 540.
- Züllig, H., 1956,** *Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers.* Schewiz.,Z. Hydro., **18**: 7- 143., In: Förstner, 1989.





UNIVERSIDADE DA CORUÑA

UNIVERSIDADE DA CORUÑA  
Servicio de Bibliotecas



1700744352